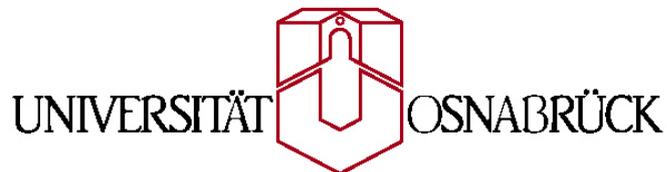

Röntgenspektroskopische Untersuchungen an halbm metallischen Übergangsmetall-Verbindungen



Master-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung für den Master-Studiengang
Materialwissenschaften

von

Frederic Timmer

Matrikelnummer: 934121

Osnabrück, den 27. Juni 2013

Erstgutachter: Dr. Karsten Küpper

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Der photoelektrische Effekt	2
2.2	XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	3
2.3	Auger-Effekt	4
3	Effekte in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	6
3.1	Energieverbreiterung der atomaren Zustände	6
3.2	Chemische Verschiebung	7
3.3	Streuprozesse der Photoelektronen	9
3.3.1	Inelastische Streuung	9
3.3.2	Elastische Streuung	10
3.4	Spin-Bahn Aufspaltung/Multiplettaufspaltung und Satelliten in XPS-Spektren	11
3.4.1	Drehimpulskopplungsmechanismen	11
3.4.2	Spin-Bahn-Aufspaltung/Multiplettaufspaltung	12
3.5	Satelliten	13
3.6	Charge-Transfer-Prozesse	13
3.7	Stöchiometrische Analyse	14
4	Das Materialsystem	16
4.1	HEUSLER-Legierungen	16
4.2	Doppel-Perovskite	17
4.3	Mangan-Cobalt-Doppel-Perovskite	17
5	Experimentelle Grundlagen	19
6	Auswertung der Spektren	21
6.1	Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe Z durch Rekonstruktion mit Referenz-Spektren	21
6.2	Bestimmung der Oxidationsstufe Z mit Hilfe der Aufspaltung des 3s-Spektrums	23
6.3	Anfitten der Spektren	26
7	Experimentelle Ergebnisse	29
7.1	Doppel-Perovskite	29
7.1.1	Surveys und chemische Zusammensetzung	29
7.1.2	Lanthan 3d-Spektrum	32
7.1.3	Strontium 3d-Spektrum	34

7.1.4	Calcium 2p-Spektrum	36
7.1.5	Cobalt 2p-Spektrum	38
7.1.6	Mangan 3s-Spektrum	41
7.1.7	Kohlenstoff 1s-Spektrum	43
7.1.8	Sauerstoff 1s-Spektrum	45
7.1.9	Valenzbandspektrum	48
7.1.10	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der Doppel-Perovskite	52
7.2	HEUSLER-Legierungen	54
7.2.1	Surveys und chemische Zusammensetzung	54
7.2.2	Cobalt 2p Spektrum	57
7.2.3	Chrom 2p Spektrum	59
7.2.4	Eisen Spektren	61
7.2.5	Aluminium 2p Spektrum	63
7.2.6	Kohlenstoff 1s Spektren	65
7.2.7	Sauerstoff 1s Spektrum	67
7.2.8	Valenzbandspektrum	69
7.2.9	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der HEUSLER-Legierungen	72
8	Zusammenfassung und Ausblick	73
	Literaturverzeichnis	77
	Abbildungsverzeichnis	82
	Tabellenverzeichnis	84

1 Einleitung

In dieser Arbeit werden halbmimetallische Übergangsmetall-Verbindungen zweier verschiedener Materialklassen mit Hilfe der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy) untersucht.

Die erste Materialklasse stellen die Cobalt/Mangan-Doppel-Perovskite der Form $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x/\text{Ca}_x\text{CoMnO}_6$, mit $0 \leq x \leq 2$, dar. Diese Verbindungen sind, neben dem halbmimetallischen Charakter, insbesondere aufgrund des Kolossalen Magnetoresistiven Effektes (CMR = Colossal Magneto Resistance), den sie aufweisen, von industriellem und wissenschaftlichem Interesse [24].

Die Stärke des CMR-Effektes der Verbindungen dieser Materialklasse hängt neben der chemischen Zusammensetzung u.a. von der Doppel-Austausch-Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetall-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen/Spinzuständen ab [24].

Die zweite Materialklasse, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, stellen HEUSLER-Legierungen der Form $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, mit $0 \leq x \leq 1$, dar. Diese Verbindungen sind insbesondere aufgrund ihres halbmimetallischen Charakters und des relativ großen Magnetoresistiven Effektes von industriellem Interesse [9]. Anwendungen der beiden Materialklassen schließen z.B. Spintronics und die Speichertechnologie ein [25],[13].

Da sich die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen der beiden Materialklassen aus den chemischen und elektronischen Eigenschaften ergeben, müssen neben den magnetischen Eigenschaften auch diese untersucht werden. Hierzu werden im Rahmen dieser Arbeit XPS-Untersuchungen der kernnahen Energieniveaus und des Valenzbandes durchgeführt und sowohl qualitativ, als auch quantitativ ausgewertet.

Die Theoretischen Grundlagen zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden in den Kapiteln 2 und 3 vermittelt. In Kapitel 4 wird auf das Materialsystem eingegangen und in Kapitel 5 werden die experimentellen Grundlagen, Probenpräparation und Versuchsaufbauten vorgestellt. In Kapitel 6 werden die verschiedenen Methoden beschrieben die zur Auswertung der Messergebnisse genutzt werden. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 7 dargestellt und diskutiert. In Kapitel 8 befindet sich die Zusammenfassung und der Ausblick.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der photoelektrische Effekt

Der photoelektrische Effekt, um präziser zu sein, der äußere photoelektrische Effekt, wurde erstmals 1839 von BECQUEREL beobachtet und ab 1886 systematisch von HERTZ und HALLWACHS studiert.

Der photoelektrische Effekt kann beobachtet werden, wenn man eine isolierte geladene (Metall)-Oberfläche mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Diese entlädt sich dabei wesentlich schneller, als ohne Bestrahlung. Allerdings wird dieses Verhalten nicht bei Licht aller Frequenzen beobachtet, sondern erst ab einer für das Material charakteristischen Grenzfrequenz ν_{Grenz} .

Die Erklärung dieses Verhaltens wurde 1905 durch ALBERT EINSTEIN geliefert. Sie bestand darin, dass das Licht aus Energieportionen, den sogenannten Photonen besteht, deren Energie durch $E = h\nu$ gegeben ist. Hierbei ist h das PLANCKSCHE Wirkungsquantum. Bei der Bestrahlung der (Metall)-Oberfläche mit Licht absorbiert ein Elektron des Materials ein Photon und gewinnt dessen Energie dazu. Das Elektron wird dadurch aus dem Material herausgelöst, falls die Energie des Photons ausreichend groß ist. Die Energie, die dafür benötigt wird um ein Elektron aus dem Material zu lösen, die sogenannte Austrittsarbeit Φ , rührt daher, dass die Energie-Niveaus der Elektronen in Festkörpern bei Raumtemperatur nur ungefähr bis zur FERMI-Energie besetzt sind. Die FERMI-Energie ist als Energie des energetisch höchsten Zustandes definiert, der bei der Temperatur $T = 0\text{K}$ mit Elektronen besetzt ist. Dieses Energie-Niveau liegt energetisch betrachtet unterhalb des Energielevels eines freien Elektrons $E_{\text{El,fr}}$. Somit muss mindestens die Energiedifferenz $\Phi = |E_{\text{Fermi}} - E_{\text{El,fr}}|$ aufgebracht werden um Elektronen aus dem Festkörper herauszulösen. Mathematisch lässt sich der photoelektrische Effekt also wie folgt beschreiben

$$E_{\text{kin,max}} = E_{\text{photon}} - \Phi = h\nu - \Phi \quad . \quad (2.1)$$

Diese Formel beschreibt nur den Fall der am schwächsten gebundenen Elektronen. Es können auch energetisch tieferliegende Elektronen angeregt werden, wenn die Photonen-Energien groß genug sind. Für Elektronen, die energetisch unterhalb des FERMI-Energie-Niveaus liegen, muss zusätzlich zur Austrittsarbeit die Bindungsenergie E_{B} aufgebracht werden. Das KOOPMANS-Theorem besagt, dass die Orbitalstruktur sich nicht durch das Herauslösen eines Elektrons ändert. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich die Bindungsenergie E_{B} als Differenz zwischen FERMI-Energie und der Energie des Orbitals, in dem sich das emittierte Elektron befunden hatte zu $E_{\text{B}} = |E_{\text{Fermi}} - E_{\text{El-Orbital}}|$. Für den allgemeinen Fall gilt somit

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - \Phi - E_{\text{B}} = h\nu - \Phi - E_{\text{B}} \quad . \quad (2.2)$$

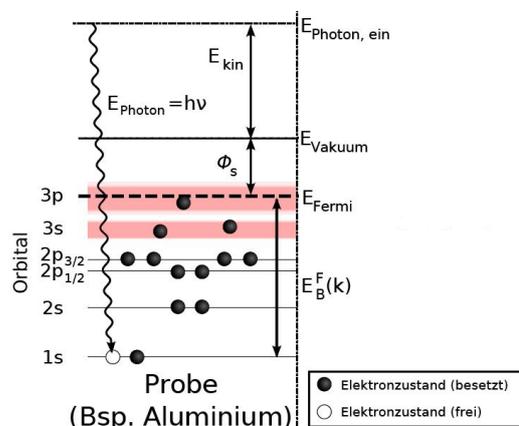


Abbildung 2.1: Darstellung des photoelektrischen Effektes anhand des Energieniveau-Schemas von Aluminium. Als Referenzpunkt für die Bindungsenergie der einzelnen Energieniveaus wird, wie in der Festkörperphysik üblich, die FERMI-Energie gewählt. Die Summe aus kinetischer Energie E_{kin} , Bindungsenergie E_B und Austrittsarbeit Φ entspricht der Anregungsenergie $h\nu$. Modifiziert entnommen aus [1].

2.2 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In Gleichung 2.2 ist bereits das Potential der Anwendung des photoelektrischen Effektes als analytisches Verfahren zu erkennen. Es ist möglich durch Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen Rückschlüsse auf die Bindungsenergie und damit auf die elektronische Struktur der mit Licht bestrahlten Materialien zu ziehen. Da die Bindungsenergien E_B charakteristisch für eine bestimmte Elektronenkonfiguration sind, können so die Elemente des Periodensystems identifiziert werden und es kann eine gegebenenfalls unbekannte Probe charakterisiert werden.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, kürzer XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy"), handelt es sich um eine oberflächenanalytische Methode, die den photoelektrischen Effekt ausnutzt, s. Abb. 2.2. Im Gegensatz zum photoelektrischen Effekt werden hier Röntgen-Strahlungsquellen anstatt von ultravioletten Strahlungsquellen genutzt. Dies hat den Vorteil, dass nicht nur die Anregung von Elektronen in der Nähe der FERMI-Energie möglich ist, sondern auch die Freisetzung von kernnahen und damit stärker gebundenen Elektronen. Die Unterscheidung einzelner Elemente ist anhand von XPS-Spektren der kernnahen Orbitale einfacher, da sowohl die Form, als auch die Bindungsenergie der kernnahen Orbitale für die einzelnen Elemente charakteristischer ist, als die XPS-Spektren der Orbitale nahe der FERMI-Energie. Allerdings sinkt durch die Verwendung von Röntgenstrahlen auch der Wirkungsquerschnitt der Photonen mit den Elektronen

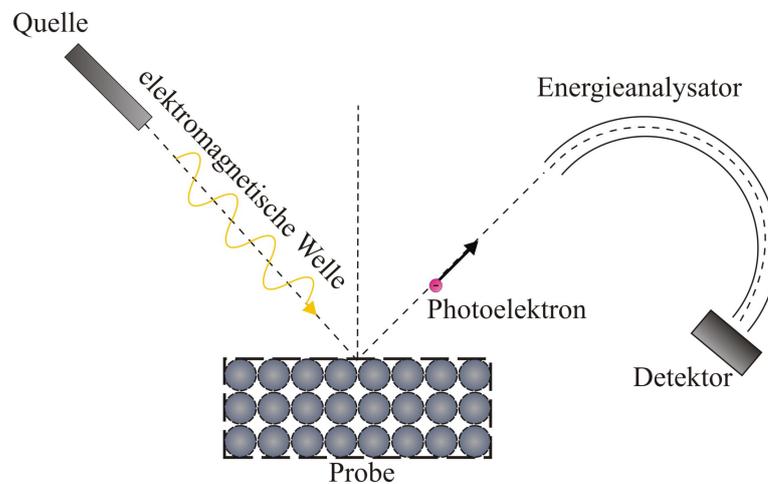


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines XPS Aufbaus. Eine Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung. Diese Röntgenstrahlen setzen Elektronen im Festkörper frei. Diese verlassen den Festkörper und werden mittels eines Analysators nach ihrer kinetischen Energie aufgeteilt und mit einem Detektor nachgewiesen. Entnommen aus [7].

im Valenzband. Dies beeinträchtigt daher die Messungen in Energiebereichen mit geringen Bindungsenergien. Ist man hieran interessiert, sollte daher eher auf ultraviolette Strahlung zurückgegriffen werden, da die Wirkungsquerschnitte damit wesentlich größer sind.

2.3 Auger-Effekt

Führt man XPS-Messungen durch, so treten nicht nur durch den photoelektrischen Effekt hervorgerufene Photoelektronen auf, sondern es gibt noch weitere Beiträge zur Elektronen-Emission. Einer dieser Beiträge kommt durch den AUGER-Effekt zustande. Diesen kann man als einen intra-atomaren photoelektrischen Effekt verstehen. Auslöser dieses Effektes ist das Phänomen, dass ein Atom seine Gesamtenergie minimiert, wenn in einer inneren Schale ein Elektron entfernt wurde. Die Ionisation des Atoms kann hierbei durch Elektronenstoßionisation oder durch den Photoeffekt hervorgerufen werden. Die Gesamtenergie wird minimiert, indem ein Elektron aus einer der äußeren Schalen den vakanten Platz des emittierten Elektrons einnimmt und hierbei Energie in Form eines Photons abgibt. Die Photonen-Energie entspricht hierbei der Energiedifferenz der beiden Orbitale. Das Photon kann entweder vom Atom abgestrahlt werden oder es erfolgt eine Absorption durch ein Elektron des selben Atoms, das sich allerdings auf einer weiter außen liegenden Schale befindet. Da die Bindungsenergie des Elektrons, das die

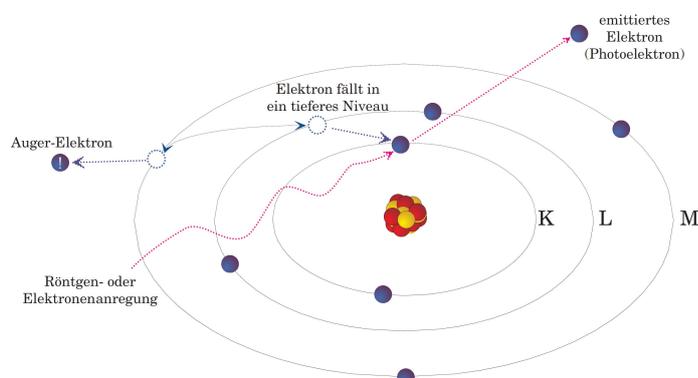


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des AUGER-Effektes. Es handelt sich hierbei um einen KLM-Übergang. Durch externe Anregung, zum Beispiel durch Elektronenstoßionisation oder Strahlung, wird ein Elektron aus der K-Schale des Atoms entfernt. Ein Elektron aus der L-Schale relaxiert und „fällt“ dabei in die vom Primärelektron hinterlassene Lücke. Hierbei wird Energie frei, die ein Elektron aus der M-Schale aufnimmt und damit anschließend das Atom verlässt. Entnommen aus [1].

Energie des Photons aufnimmt, geringer ist als die Energie des Photons, verlässt dieses mit der aus der Differenz der Energien resultierenden kinetischen Energie E_{kin} das Atom, siehe Gleichung 2.3. Die Nomenklatur der AUGER-Elektronen lässt sich wie folgt erklären:

1. Der erste Buchstabe gibt die Schale an, aus der das Primär-Elektron entfernt wurde.
2. Der zweite Buchstabe gibt die Schale an, aus der das relaxierende Elektron stammt.
3. Der dritte Buchstabe gibt die Schale an, aus der das Sekundär-Elektron das Atom verlässt.

Bei einem KLM-AUGER-Elektron wurde also zuerst ein Elektron aus der K-Schale entfernt, ein weiteres Elektron relaxiert und fällt dabei von der L-Schale in die K-Schale und durch die dadurch freiwerdende Energie verlässt anschließend ein Elektron aus der M-Schale das Atom. Die kinetische Energie des zweiten Elektrons ergibt sich dabei zu

$$E_{\text{kin}} = E_{B,K} - \tilde{E}_{B,L} - \tilde{E}_{B,M} - \Phi \quad (2.3)$$

hierbei ist \tilde{E} die Bindungsenergie der Elektronen des Atoms, aus dessen K-Schalen schon ein Elektron entfernt wurde. Denn durch das Entfernen des Elektrons ändert sich ebenfalls das Potential des Atoms und mit ihm die Lage der Orbitale

des Atoms und deren Bindungsenergien. Um den Auger-Effekt noch exakter beschreiben zu können, müsste ebenfalls zwischen den Bindungsenergien des relaxierenden Elektrons und des Sekundär-Elektrons unterschieden werden, da sich die Orbitalstruktur des Atoms durch die Relaxation ebenfalls verändert. Wie man in Gleichung 2.3 erkennen kann, ist die kinetische Energie der AUGER-Elektronen keine Funktion der Anregungsenergie des Primärelektrons. Daher lassen sich AUGER-Signale in XPS-Spektren dadurch identifizieren, dass die Probe mit zwei Röntgenquellen mit unterschiedlichen Photonen-Energien untersucht wird. Hierbei verschieben sich die kinetischen Energien der durch den photoelektrischen Effekt bedingten Photoelektronen aufgrund der unterschiedlich Energie der anregenden Strahlung. Die kinetischen Energien der AUGER-Elektronen bleiben aber unverändert.

3 Effekte in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

3.1 Energieverbreiterung der atomaren Zustände

Die kinetische Energie der Photoelektronen eines Orbitals unterliegt immer einer Verteilung. Die in den XPS-Untersuchungen gemessenen Signale der Elektronen der jeweiligen Orbitale des Atom und die dazugehörigen Verbreiterungen werden als Peaks bezeichnet. Die Ursache der Verbreiterung setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

1. Der erste Beitrag γ_x rührt von der Energieverbreiterung des Röntgenstrahls her, die aus der variierenden Lebensdauer der atomaren Zustände im Anodenmaterial resultiert. Mit der Energie-Zeit-Unschärferelation folgt daraus $\gamma_x \geq \frac{\hbar}{\tau_x}$.
2. Der zweite Beitrag γ_a ist auf das Auflösungsvermögen des Analysators zurückzuführen. Dieser kann die kinetische Energie der detektierten Elektronen nur mit einer gewissen Genauigkeit bestimmen.
3. Der dritte Beitrag γ_τ ergibt sich durch die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes im bestrahlten Material, der der Photoemission vorausgeht. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation folgt hierfür $\gamma_\tau \geq \frac{\hbar}{\tau}$.

Die Gesamtbreite ergibt sich damit zu

$$\gamma_{\text{ges}} = \sqrt{\gamma_x^2 + \gamma_a^2 + \gamma_\tau^2} . \quad (3.1)$$

Hierbei ergeben sich bei γ_x und γ_τ , wie in der Optik üblich, LORENTZ-Verteilungen. Bei γ_a ist, wie für statistische Fehler üblich, eine GAUß-Verteilung zu verwenden. Als Maß der Verbreiterung gibt man im Allgemeinen FWHM („Full Width Half Maximum“), also die volle Breite des Peaks bei der Hälfte des Maximums (Halbwertsbreite), an. Sind die probenunabhängigen Größen γ_x und γ_a bekannt, so kann durch die Bestimmung der FWHM eines Peaks die Lebensdauer des Übergangszustandes durch Gleichung 3.1 abgeschätzt werden.

3.2 Chemische Verschiebung

Die Struktur der Orbitale eines Atoms hängt maßgeblich von seiner chemischen Umgebung ab. Daher erhält man für die Orbitalenergien des selben Elements unterschiedliche Bindungsenergien, je nachdem in welcher chemischen Umgebung es sich befindet. Die Differenz der gemessenen Bindungsenergien zwischen dem reinen Element $E_{B,ref}$ und dem Element in einer anderen chemischen Umgebung E_B wird als chemische Verschiebung, bzw. Chemical Shift,

$$\Delta E_{Shift} = |E_{B,ref} - E_B| \quad , \quad (3.2)$$

bezeichnet. Zum Chemical Shift tragen maßgeblich zwei unterschiedliche Effekte bei:

1. Die durch die Bindung zu den Nachbaratomen hervorgerufene Ladungsverschiebung Q , die zu einer Verschiebung der Orbitale führt. Diese ist im Allgemeinen umso größer, je größer die Elektronegativitätsdifferenz der bindenden Atome ist, da der Ladungstransfer zwischen den Atomen damit korreliert.
2. Die Wechselwirkung mit den restlichen Atomen des Festkörpers die ein zusätzliches Potential V hervorrufen.

Möchte man den Chemical Shift quantitativ beschreiben, so gilt für die Bindungsenergie

$$E_B = K \cdot Q + V + E_{B,Atom} \quad . \quad (3.3)$$

Hierbei ist K ein empirischer, materialspezifischer Faktor und $E_{B,Atom}$ ist die Bindungsenergie eines isolierten Atoms.

Aufgrund des Chemical Shifts ist es also möglich mit XPS-Messungen, nicht nur einzelne Elemente zu identifizieren, sondern ebenfalls Aussagen über die chemische Umgebung und über die Bindungsverhältnisse der untersuchten Materialien zu machen. Zur Veranschaulichung dessen ist in Abbildung 3.1 ein XPS-Spektrum des Trifluorestylesters dargestellt. Anhand der unterschiedlichen Bindungsenergien können hier alle vier Kohlenstoffatome voneinander unterschieden werden.

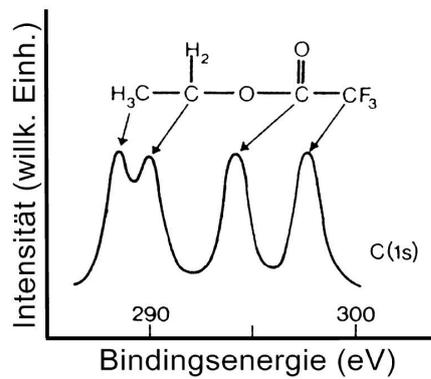


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum des Trifluorethylesters. Man kann erkennen, dass die Elektronen des 1s Niveaus der einzelnen C-Atome unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlich starken Induktiven Effekten der Liganden der C-Atome. Fluor und Sauerstoff haben aufgrund ihrer hohen Elektronegativität einen stark negativen Induktiven Effekt. Sie ziehen also die Bindungselektronen stark an sich, wodurch wiederum die Elektronendichte an den C-Atomen erniedrigt wird. Hierdurch erhöht sich die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen. Im Gegensatz dazu besitzen Wasserstoff und die Methylgruppe einen positiven Induktiven Effekt und somit werden die Bindungsenergien zu niedrigeren Energien verschoben. Abbildung entnommen aus [2].

3.3 Streuprozesse der Photoelektronen

Der Streuprozess ist ein wichtiger Faktor, den es bei der Auswertung von XPS-Spektren zu berücksichtigen gilt. Hierbei gibt es verschiedene Mechanismen, die zur Streuung beitragen. Diese sollen im Folgenden kurz besprochen werden.

3.3.1 Inelastische Streuung

Ursache für die inelastische Streuung der Photoelektronen ist die Wechselwirkung der ausgelösten Elektronen mit der sie umgebenden Materie. Nach der Ionisation des Atoms, bewegt sich das Elektron durch den Festkörper bevor es diesen verlassen kann. Dabei wechselwirken die Photoelektronen, je nachdem wie groß ihre kinetische Energie ist, mit den Elektronen oder Kernen der restlichen Atome des Festkörpers. Bei hohen Energien wechselwirken sie vornehmlich mit den Elektronen und bei niedrigen Energien mit den Kernen. Hierbei verringert sich die kinetische Energie der Photoelektronen. Somit haben die Elektronen nach Verlassen des Festkörpers nicht die selbe kinetische Energie wie in dem Moment der Anregung. Daraus folgt, dass Elektronen nur bis zu einer gewissen Tiefe aus der Probe ausdringen können.

Die mittlere freie Weglänge λ ist hierfür ein maßgeblicher Parameter, da sie die Strecke angibt, die ein Teilchen, in diesem Fall ein Elektron, durchschnittlich zurückgelegt kann, ohne in Wechselwirkung mit anderen Teilchen zu treten. Für die gemessene Intensität bei einer XPS-Messung gilt nach [4]:

$$I \propto \int_0^{z_0} dz \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \theta}} = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \left(1 - e^{-\frac{z_0}{\lambda \cdot \cos \theta}}\right) , \quad (3.4)$$

hierbei ist der Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und Detektor als θ und die Dicke der Probe also z_0 definiert. Der Faktor $e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \theta}}$ berücksichtigt, dass Elektronen, die in Atomen nahe der Oberfläche vorliegen, einen größeren Beitrag zur Intensität besitzen, als Elektronen, die sich in Atomen weit entfernt von der Oberfläche befinden.

Die Elektronen, die einen Teil ihrer kinetischen Energie verloren haben, aber genug Energie besitzen, um den Festkörper zu verlassen, erscheinen in den XPS-Spektren zu höheren Bindungsenergien verschoben. Sie bilden den sogenannten inelastischen Untergrund und liefern keine explizite Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Materialien. Man nennt dieses Spektrum auch sekundäres Spektrum, wir wollen es im Folgenden mit J bezeichnen. Um allerdings die quantitative Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen, s. Abs. 3.7, müssen die Flächen der einzelnen Peaks der Elemente miteinander verglichen werden. Es gilt daher, mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens, den Untergrund des

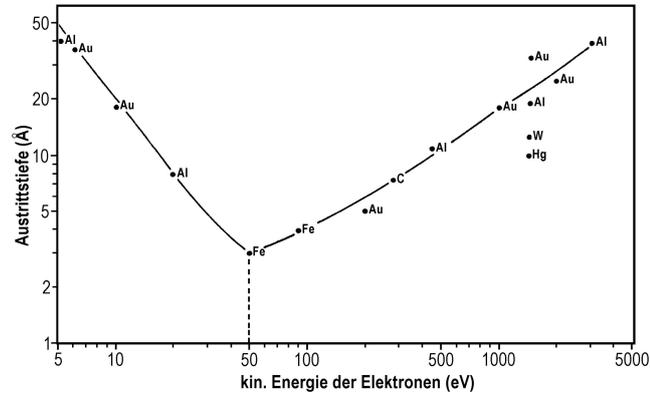


Abbildung 3.2: Universelle Kurve der Ausdringtiefe von Elektronen aus Metallen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Entnommen aus [3].

Spektrums zu entfernen, um dadurch das Primärspektrum F zu erhalten. Im einfachsten Fall wird der Untergrund als lineare Funktion [8]

$$F(E) = J(E) - \left((I_1(J) \cdot \frac{E_2 - E}{E_2 - E_1} + I_2(J) \cdot \frac{E - E_1}{E_2 - E_1}) \right) \quad (3.5)$$

angenommen. Die Energien E_1, E_2, E und die Intensitäten I_1, I_2 sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Ein weiteres Verfahren zu Entfernung des Untergrundes ist die Methode nach SHIRLEY, siehe [5]. Hierbei wird angenommen, dass der Untergrund bei jeder kinetischen Energie der Elektronen proportional zu der aufsummierten Intensität bei höheren kinetischen Energien ist. Mathematisch ergibt sich der SHIRLEY-Untergrund zu

$$\begin{aligned} F_0(E_{\text{kin}}) &= J(E_{\text{kin}}) - \lambda k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} J(\hat{E}_{\text{kin}}) \cdot d\hat{E}_{\text{kin}} , \\ F_n(E_{\text{kin}}) &= J(E_{\text{kin}}) - \lambda k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} F(\hat{E}_{\text{kin}})_{n-1} \cdot d\hat{E}_{\text{kin}} ; n \geq 1 . \end{aligned} \quad (3.6)$$

Hierbei ist λ die mittlere freie Weglänge und k_0 der Wirkungsquerschnitt für die inelastische Streuung von Elektronen im Festkörper. Dieser Algorithmus wird iterativ angewendet, bis die Differenz $F_n - F_{n-1}$ einen gewünschten Minimalwert erreicht hat.

3.3.2 Elastische Streuung

Neben der inelastischen Streuung findet ebenfalls elastische Streuung der Photoelektronen an den Atomen des Festkörpers statt. Hierbei können die Elektronen

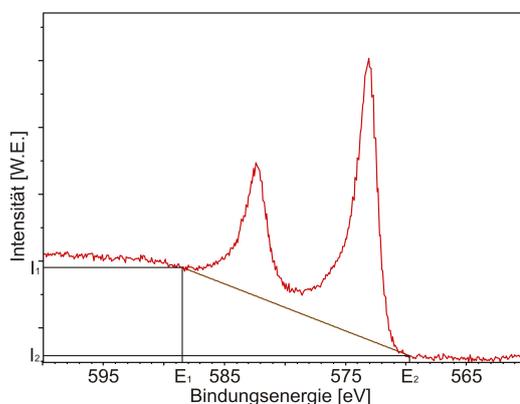


Abbildung 3.3: Darstellung der Variablen aus Gleichung 3.5. Verändert übernommen aus [8].

als ebene Materiewellen mit der nicht-relativistischen DE-BROGLIE-Wellenlänge $\lambda_{\text{Broglie}} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}$ angesehen werden. Misst man die Intensität I der Photoelektronen an verschiedenen Orten in der Messkammer, so kann die Struktur der untersuchten Probe rekonstruiert werden, da die Intensität eine Funktion des Ortes ist, falls es sich um einen kristallinen Festkörper handelt. Das Messverfahren, das diesen Effekt ausnutzt, wird geheimhin als Photoelektronenbeugung bzw. „X-Ray Photoelectron Diffraction“ (XPD) bezeichnet.

3.4 Spin-Bahn Aufspaltung/Multiplettaufspaltung und Satelliten in XPS-Spektren

In XPS-Spektren sind Elektronenniveaus im Allgemeinen nicht als einzelne Peaks anzutreffen. Es kommt durch Effekte, die auf Spin-Bahn-Kopplungs-Mechanismen beruhen, und durch „Shake-up“ bzw. „Shake-off“ Prozesse zur Aufspaltung der Peaks bzw. zur Ausbildung von Satelliten. Die Grundlage zum Verständnis dieser Phänomene sollen im Folgenden geschaffen werden.

3.4.1 Drehimpulskopplungsmechanismen

In Atomen gebundene Elektronen besitzen, je nachdem in welchem Orbital sie sich befinden, einen Bahndrehimpuls \vec{l} , mit $|\vec{l}| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, bzw. $|\vec{l}| = s, p, d, f, g, \dots$, und einen Eigendrehimpuls \vec{s} , mit $|\vec{s}| = \frac{1}{2}$. Die Drehimpulse sind gequantelt.

In einem Atom koppeln alle Drehimpulse der einzelnen Elektronen miteinander, wobei es zwischen zwei Kopplungsmechanismen zu unterscheiden gilt:

1. LS-Kopplung (RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung)

Hierbei koppeln zuerst die einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i zu einem gemeinsamen Bahndrehimpuls \vec{L} und die Eigendrehimpulse \vec{s}_i zu einem gemeinsamen Eigendrehimpuls \vec{S} . Anschließend koppeln $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ und $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

2. jj-Kopplung

Bei der jj-Kopplung koppeln zuerst der Bahndrehimpuls \vec{l}_i und der Eigendrehimpuls \vec{s}_i eines Elektrons zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, anschließend koppeln die einzelnen Gesamtdrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls aller Elektronen $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$.

Die RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung tritt vornehmlich bei den leichten Elementen auf (etwa bis zum Kohlenstoff), wohingegen die jj-Kopplung bei den schwereren Elementen anzutreffen ist.

3.4.2 Spin-Bahn-Aufspaltung/Multiplettaufspaltung

Wird ein Elektron aus einem kernnahen Orbital entfernt, so hinterlässt es ein Loch in der vorher gefüllten Schale. Formal kann dieses Loch als positiv geladenes Teilchen angesehen werden, dessen Bahndrehimpuls \vec{l} und Eigendrehimpuls \vec{s} denen des entfernten Elektrons entgegengesetzt sind. Die Drehimpulsvektoren \vec{l} und \vec{s} des Loches können auf verschiedene Art und Weise miteinander koppeln, wobei der Betrag des Gesamtdrehimpulses immer $|\vec{j}|_L = |\vec{l}| \pm |\vec{s}| = |\vec{l}| \pm \frac{1}{2}$ ergibt. Dieser resultierende Gesamtdrehimpuls \vec{j}_L des Loches koppelt mit dem Gesamtdrehimpuls der restlichen Elektronen, der sich als Gesamtdrehimpuls j_{val} der äußersten Schale (Valenzschale) ergibt. Dies ist der Fall, da alle anderen Schalen abgeschlossen sind und daher keinen resultierenden Gesamtdrehimpuls besitzen.

Besitzt die Valenzschale des Atoms keinen resultierenden Gesamtdrehimpuls $j_{\text{val}} = 0$, so spaltet das Energieniveau in zwei Peaks auf, da mit den beiden unterschiedlichen Beträgen des Gesamtdrehimpulses \vec{j}_L unterschiedliche Energieniveaus des Atoms verknüpft sind. Daher unterscheidet sich auch die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons um diesen Energiebetrag, je nachdem welche Konfiguration des Gesamtdrehimpulses vorliegt.

Besitzt die Valenzschale allerdings einen resultierenden Gesamtdrehimpuls, so gestaltet sich die Situation komplizierter. In diesem Fall müssen, falls zum Beispiel jj-Kopplung vorliegt, alle Kopplungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses des Loches $\vec{j}_{L,n} = \sum^n (\vec{s}_{L,n} + \vec{l}_{L,n})$ mit den Gesamtdrehimpulsen der einzelnen Elektronen der Valenzschale $\vec{j}_{\text{val},i}$ berücksichtigt werden. So können alle Einstellungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}_n = \sum^i (\vec{j}_{\text{val},i} + \vec{j}_{\text{loch},n})$ und somit der Gesamtenergie des Atoms bestimmt werden. Durch die Überlagerung von vie-

len Atomen bei denen sich der Gesamtdrehimpuls jeweils anders einstellt, können Multiplettstrukturen mit einer großen Anzahl von Peaks zustande kommen.

3.5 Satelliten

Unter Satelliten versteht man die Aufspaltung eines Peaks in einem XPS-Spektrum, die nicht aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultiert. Sie erscheinen im Allgemeinen zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Ursache für diese Verschiebungen in XPS-Spektren sind die sogenannten Shake-Up bzw. Shake-Off Effekte.

Unter dem Shake-Up Effekt versteht man das Phänomen, dass das angeregte Elektron beim Verlassen des Atoms einen Teil seiner Energie an ein weiteres Elektron des Atoms abgibt und dieses dadurch auf ein höheres Energieniveau gehoben wird. Somit besitzt das Photoelektron eine geringere kinetische Energie und erscheint in einem XPS-Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Der Shake-Off Effekt beruht auf dem selben Prinzip. Der einzige Unterschied besteht hierbei darin, dass dem Elektron so viel kinetische Energie zugeführt wird, dass dieses ebenfalls das Atom verlassen kann.

Eine weitere Ursache für Satelliten bei leitenden Materialien ist die Anregung von Plasmaschwingungen. Hierbei werden entweder durch das elektrische Feld des austretenden Photoelektrons oder durch das entstehende Loch in dem kernnahen Niveau die Leitungselektronen zu kollektiven Schwingungen angeregt, die anschließend durch den Festkörper propagieren.

3.6 Charge-Transfer-Prozesse

Bei Übergangsmetall- und Seltenerd-Verbindungen kann es noch zu einem anderen Effekt kommen der für zusätzliche Peaks in den XPS-Spektren sorgt. Dies ist der sogenannte Charge-Transfer-Prozess, s. Abb. 3.4.

Sowohl Übergangsmetalle als auch Seltenerden besitzen nicht komplett gefüllte 3d- bzw. 4f-Schalen. Sie besitzen also die Elektronenkonfiguration $3d^n$, mit $n < 10$, bzw. $4f^n$, mit $n < 14$.

In Verbindungen von Übergangsmetallen und Selten Erden, z.B. in Oxiden, kann es daher passieren, dass ein oder mehrere Elektronen aus der äußeren Schale des Liganden in freie 3d- bzw. 4f-Orbitale übergehen. Dies ist der so genannte Charge-Transfer-Prozess. Der elektronische Zustand in dem sich das Übergangsmetall- bzw. Seltene Erden Atom dann befindet, ist $3d^{n+1}\underline{v}$ bzw. $4f^{n+1}\underline{v}$. Hierbei ist \underline{v} das Loch in der äußersten Schale des Oxids. Im Allgemeinen ist dieser Zustand im Anfangszustand energetisch ungünstiger als der $3d^n$ bzw. $4f^n$ Zustand.

Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen wird als Charge-Transfer-Energie Δ bezeichnet. Gleichzeitig kommt es zu einer Hybridisierung der bei-

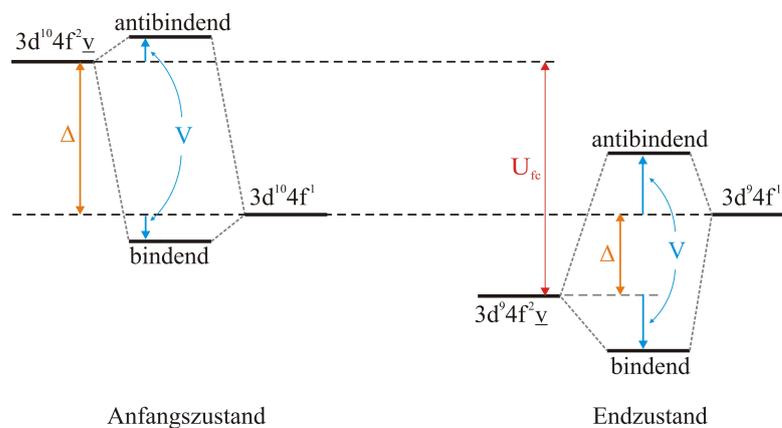


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Charge-Transfer-Prozesses. Genauere Erklärung in Abschnitt 3.6. Entnommen aus [7].

den Zustände. Hierbei entsteht ein bindender und antibindender Zustand. Der Energieunterschied zwischen den Ausgangszuständen und den hybridisierten Zuständen wird als Hybridisierungsenergie V bezeichnet.

Im Endzustand kommt ein weiterer Effekt hinzu den es zu berücksichtigen gilt. Durch die Photoemission eines Elektrons befindet sich ein Loch \underline{c} in einem der kernnahen Orbitale. Die Elektronenkonfiguration der beiden Zustände lautet daher $3d^n \underline{c}$ bzw. $4f^n \underline{c}$ und $3d^{n+1} \underline{v} \underline{c}$ bzw. $4f^{n+1} \underline{v} \underline{c}$.

Dieses Loch in einem kernnahen Orbital übt ein zusätzliches positives COULOMB-Potential $U = U_{dc}$ bzw. U_{fc} auf die weiter aussenliegenden d- bzw. f-Elektronen aus. Dieses COULOMB-Potential wirkt sich unterschiedlich stark auf die Bindungsenergie der beiden Elektronenzustände aus. Im $n+1$ -Zustand wird das COULOMB-Potential stärker abgeschirmt als im n -Zustand. Daher ist der $n+1$ -Zustand zumeist energetisch günstiger als der n -Zustand.

Im Anfangszustand gilt meist $\Delta \gg V$. Daher ist der Charge-Transfer dort quasi vernachlässigbar und es gibt nur einen besetzten Zustand. Im Endzustand ist $\Delta \approx V$ und es gibt einen bindenden und einen antibindenden Zustand, die energetisch nicht weit entfernt und daher beide besetzt sind. Im XPS-Spektrum ergeben sich daher zwei Peaks, die den Übergängen $3d^n \rightarrow 3d^{n+1} \underline{v} \underline{c}$ und $3d^n \rightarrow 3d^n \underline{c}$ zugeordnet werden können. Falls Charge-Transfer-Prozess und Spin-Bahn-Aufspaltung gleichzeitig auftreten, ergeben sich insgesamt vier Peaks.

3.7 Stöchiometrische Analyse

Mit XPS-Daten ist es nicht nur möglich, die Probe qualitativ zu charakterisieren, s. Abs. 3.2. Es ist außerdem möglich, ihre stöchiometrische Zusammensetzung zu

4 Das Materialsystem

4.1 HEUSLER-Legierungen

HEUSLER-Legierungen sind i.A. ternäre intermetallische Verbindungen des Types X_2YZ . Hierbei sind X und Y i.A. Übergangsmetalle und Z ein Hauptgruppenelement der III. - V. Hauptgruppe. Heulser-Legierungen kristallisieren in der, in Abbildung 4.1 dargestellten, Struktur. Es gibt insgesamt drei Untergitter. Zwei kubischflächenzentrierte Gitter und ein kubisch primitives Gitter. Die flächenzentrierten Gitter haben ihren Ursprung bei $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und werden von Y bzw. Z besetzt. Das kubisch primitive Gitter hat seinen Ursprung bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und wird von X besetzt. HEUSLER-Legierungen weisen im Allgemeinen Ferromagnetismus auf, selbst wenn keiner ihrer Komponenten ferromagnetisch ist [9]. Für einige HEUSLER-Legierungen, u.a. für die in dieser Arbeit untersuchten, wird darüber hinaus vorausgesagt, dass es nur für eine der beiden Spin-Richtungen eine Bandlücke gibt [9]. Somit liegt halbmetallisches Verhalten vor.

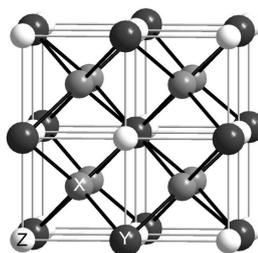


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur einer HEUSLER-Legierung der Form X_2YZ . Entnommen aus [10].

In dieser Arbeit wurden die HEUSLER-Legierungen Co_2CrAl und $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ untersucht. In der ersten Verbindung nimmt Cobalt die X-Plätze, Chrom die Y-Plätze und Aluminium die Z-Plätze ein. In der zweiten Verbindung werden die X- bzw. Z-Plätze ebenfalls von Cobalt bzw. Aluminium eingenommen. Auf den Y-Plätzen befinden sich hier allerdings statistisch verteilt Chrom und Aluminium im Verhältnis von 6:4 [10]. Es handelt sich hierbei also um eine quartäre HEUSLER-Legierung. Cobalt basierte HEUSLER-Legierungen sind von besonderem Interesse, da sie eine vergleichsweise hohe Curie-Temperatur aufweisen und das magnetische Moment des Cobalts stark mit der Wahl der Y und Z Komponenten korreliert [9]. $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ ist hierbei insbesondere für magnetische Tunnelkontakte von besonderem Interesse, da es einen relativ starken magnetoresistiven Effekt aufweist [9].

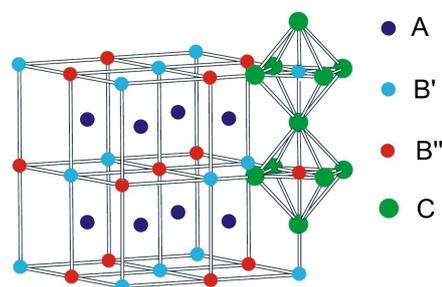


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Kristallstruktur der Doppelperovskitstruktur der Form $A_2B'B''C_6$. Verändert übernommen aus

4.2 Doppel-Perovskite

Doppel-Perovskite sind Quartäre Verbindungen der Form $A_2B'B''C_6$. A ist hierbei ein Erdalkali oder Seltenerd Element. B' und B'' sind Übergangsmetalle und C ist Sauerstoff. In Abbildung 4.2 ist die ideale Kristallstruktur für stöchiometrische Doppel-Perovskite dargestellt. Diese gehört der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ an. Die beiden Übergangsmetall-Ionen sind jeweils oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen koordiniert. Die Erdalkali- bzw Seltenerd-Ionen befinden sich jeweils in der Mitte eines Oktanten. Doppel-Perovskite treten nicht immer als stöchiometrische Verbindungen auf, sondern weisen zum Teil Sauerstoffdefizite $A_2B'B''C_{6-\delta}$ auf.

4.3 Mangan-Cobalt-Doppel-Perovskite

In dieser Arbeit wurden Doppel-Perovskite der Form $La_{1,25}Sr_{0,75}MnCoO_6$ und der Form $La_{1,5}Ca_{0,5}MnCoO_6$ untersucht. Hierbei handelt es sich also um quintäre Verbindungen. Auf den A Plätzen befinden sich also im o.g. Verhältnis statistisch verteilt La^{3+} - und Sr^{2+} - bzw. La^{3+} -Ionen und Ca^{2+} -Ionen. Da die Gesamtladung immernoch kompensiert werden muss, befinden sich nicht alle Übergangsmetalle-Ionen eines Elements in der gleichen Oxidationsstufe Z. Cobalt kann in den Oxidationsstufen Co^{2+} , Co^{3+} und Co^{4+} und Mangan in den Oxidationsstufen Mn^{3+} - und Mn^{4+} vorliegen [11]. Je nachdem in welchen Oxidationsstufen sich die einzelnen Übergangsmetalle befinden, verändern sich damit auch die magnetischen Eigenschaften. Hierbei gibt es unterschiedliche ferromagnetische Phasen mit unterschiedlichen kritischen Temperaturen [12]. Ausserdem wird die Symmetrie der Kristallstruktur reduziert und die ideale Doppel-Perovskitstruktur wird verzerrt, siehe [12]. Die resultierende Struktur gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an, s. Abb. 4.3. Besonderes Interesse besteht an diesen Doppel-Perovskiten unter anderem aufgrund der Tatsache, dass sie „Colossal Magneto Resistance“ aufweisen [12].

5 Experimentelle Grundlagen

Die in dieser Arbeit durchgeführten XPS-Experimente fanden alle in einer Ultrahochvakuumkammer statt (Abb. 5.1 und 5.2). Ultrahochvakuum, kürzer UHV, bedeutet das der Druck $p \leq 10^{-8}$ mbar ist. Die UHV-Kammer besteht wiederum aus zwei Unterkammern und einer Schleuse („Quick-Entry“), die durch Ventile voneinander abgeschottet werden können. Der „Quick-Entry“ ermöglicht das Einschleusen von Proben von Atmosphärendruck ins UHV. In einer der Unterkammern finden die XPS-Experimente statt. In der anderen können Proben gebrochen bzw. gefeilt werden. Mittels eines Transferstabes können Proben von einer Unterkammer in die andere geschleuft werden.

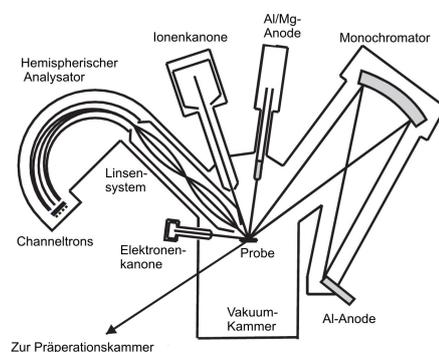


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Escakammer. Verändert übernommen aus [13].

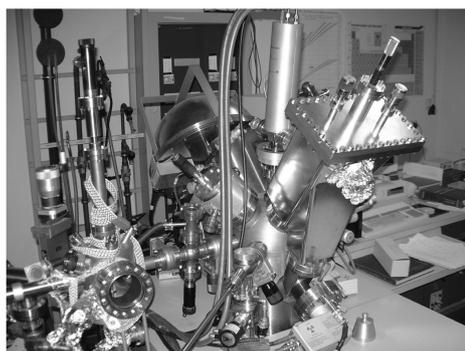


Abbildung 5.2: Ultrahochvakuumkammer

Der Basisdruck in der UHV-Kammer befindet sich bei $p \approx 10^{-9}$ mbar. Dieser kann nur durch eine Kombination von verschiedenen Pumpentypen erreicht werden, da es keine Pumpe gibt die den Druckbereich von Normaldruck bis 10^{-9} mbar

abdecken kann. In unserem Fall wird der Druck durch eine Kombination von Drehschieber-, Ionengetter- und Turbopumpen erreicht. Die jeweiligen Druckbereiche in der die jeweiligen Pumpen arbeiten ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

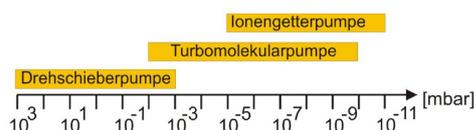


Abbildung 5.3: Darstellung der Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpenarten.

Die XPS-Messanlage besteht aus einer Röntgenkanone und einem Elektronenanalysator des Typs PHI 5600 multitechnique Spectrometer, siehe Abbildung 5.1. Die Röntgenkanone verfügt mit Aluminium und Magnesium über zwei Anoden aus unterschiedlichem Material. Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit monochromatisierter Al- K_{α} -Strahlung der Energie $E = 1486,6$ eV durchgeführt.

Oberhalb der Probe ist der Analysator angebracht. Hierbei fokussiert das Linsensystem die Elektronen aus einem gewissen Raumwinkelbereich auf den Eingang des Halbkugelanalysators. Die Öffnungsweite der Iris des Linsensystems gibt hierbei vor, wie groß der Raumwinkelbereich ist aus dem die Elektronen ins Linsensystem gelangen. Während der Fokussierung der Elektronen modifiziert das Linsensystem ebenfalls die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen. Nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Anfangsenergie $E_{\text{kin},0}$ besitzen bei einer bestimmten Einstellung des Linsensystems nach dem Durchlaufen die kinetische Energie E_{kin} die der Passierenergie E_{Pass} des Halbkugelanalysators entspricht. Die Elektronen mit $E_{\text{kin}} = E_{\text{Pass}}$ passieren den Halbkugelanalysator und werden durch das Auftreffen auf die Channeltrons detektiert. Durch die Änderung der Einstellung des Linsensystems können so alle Elektronenenergien durchgeföhren werden. Als Ergebnis erhält man die Anzahl der emittierten Elektronen pro Sekunde (CPS = „Counts Per Second“) als Funktion ihrer kinetischen Energie.

Neben der Röntgenkanone und dem Analysator befinden sich in der XPS-Kammer noch eine Elektronenkanone und eine Sputterkanone. Die Elektronenkanone dient dem Zwecke isolierende Proben messen zu können ohne das es zu Aufladungseffekten kommt. Die Sputterkanone dient zur Reinigung von Proben die weder gefeilt noch gebrochen werden können.

6 Auswertung der Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Spektren mit unterschiedlichen Methoden ausgewertet. In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Methoden exemplarisch vorgestellt werden.

6.1 Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe \bar{Z} durch Rekonstruktion mit Referenz-Spektren

Zur Bestimmung des mittleren Oxidationsstufe \bar{Z} des Cobalts werden die gemessenen XPS-Daten mit Referenz-Spektren rekonstruiert bzw. angefitet. Hierbei wird angenommen, dass sich die gemessenen Daten, in denen das Übergangsmetall teilweise in mehreren Oxidationszuständen vorliegen, als Linearkombination der einzelnen Referenzspektren darstellen lassen. Es wird jeweils der 2p-Peak der untersuchten Proben mit den Referenzspektren verglichen. In Tabelle 6.1 ist dar-

Z	Cobalt
0	Cobalt-Folie
1+	-
2+	CoO
3+	LiCoO ₂
4+	Li _{0,6} CoO ₂ - 0,6·LiCoO ₂

Tabelle 6.1: In dieser Tabelle ist dargestellt welche Verbindungen den jeweiligen Referenzspektren zu Grunde liegen. Alle Referenzproben wurden mit dem Messaufbau untersucht, mit dem auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben vermessen wurden. Da keine Verbindung vorlag in der das Cobalt nur als vierwertiges Ion [Co⁴⁺] auftritt, wurde dieses Spektrum durch die Subtraktion zweier Spektren hergestellt. Hierzu wurde vom Referenzspektrum des Li_{0,6}CoO₂ in dem Cobalt als dreiwertiges [Co³⁺] und als vierwertiges Ion [Co⁴⁺] vorkommt faktoriell das Referenzspektrum vom LiCoO₂ abgezogen in dem das Cobalt nur als dreiwertiges Ion vorkommt.

gestellt welche Referenzspektren für die unterschiedlichen Oxidationstufen Z der einzelnen Elemente benutzt wurden.

Die Referenz-Spektren werden jeweils faktoriell von den gemessenen Spektren subtrahiert. Hierbei wird das Spektrum bestimmt das die geringste mittlere quadratische Abweichung zum gemessenen Spektrum aufweist. Die dabei resultierenden Gewichtungsfaktoren x, y und z geben an wie hoch der Anteil des jeweiligen Referenzspektrums am gemessenen Spektrum ist. Diese entsprechen dann

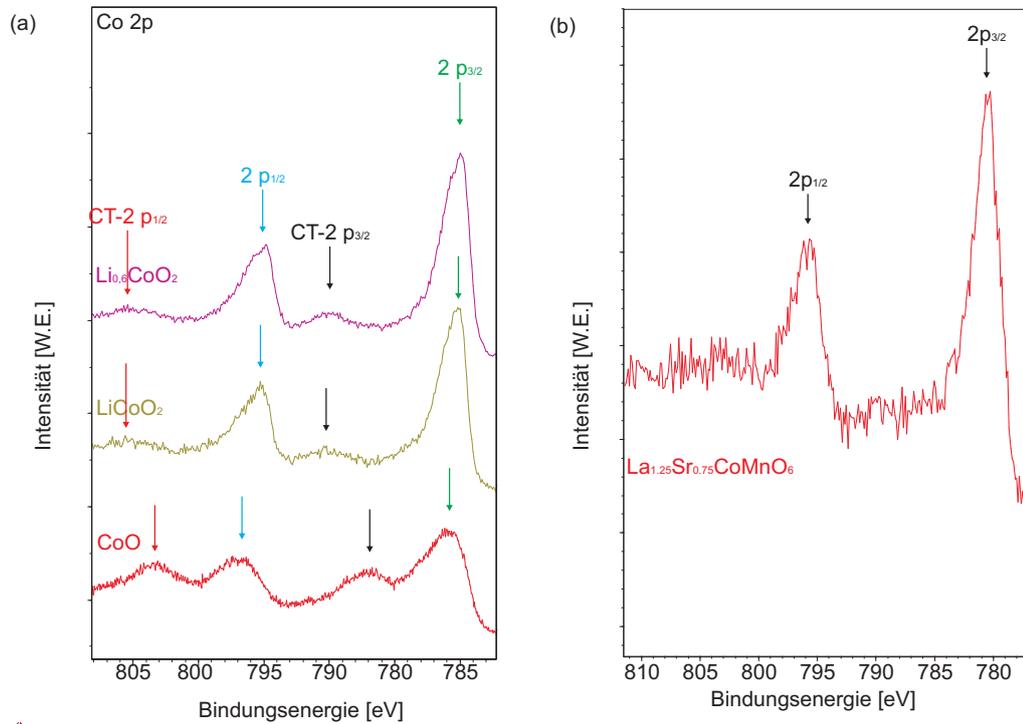


Abbildung 6.1: Cobalt 2p-Peak der Referenzproben (a) und Cobalt 2p-Peak eines Doppel-Perovskits der nominellen Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6$ (b). Die Peaks $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ und ihre Charge-Transfer-Satelliten sind jeweils durch unterschiedlich farbige Pfeile gekennzeichnet. Man kann erkennen, dass der Chemical Shift ΔE zwischen den unterschiedlichen Ionen Spezies [Co^{2+} , Co^{3+} und $\text{Co}^{3,4+}$] relativ gering ist. Der Hauptunterschied besteht in der Position der CT-Satelliten.

dem prozentualen Anteil einer bestimmten Oxidationsstufe Z . Die mittlere Oxidationsstufe \bar{Z} ergibt sich damit zu:

$$\bar{Z} = x \cdot [\text{Co}^{2+}] + y \cdot [\text{Co}^{3+}] + z \cdot [\text{Co}^{4+}] \quad . \quad (6.1)$$

In Abbildung 6.1 sind exemplarisch drei Referenzspektren des Cobalts (a) und ein gemessenes Spektrum des Cobalts (b) dargestellt. In Abbildung 6.2 ist das gemessene Spektrum aus Abbildung 6.1 mit den Referenzspektren angefitet.

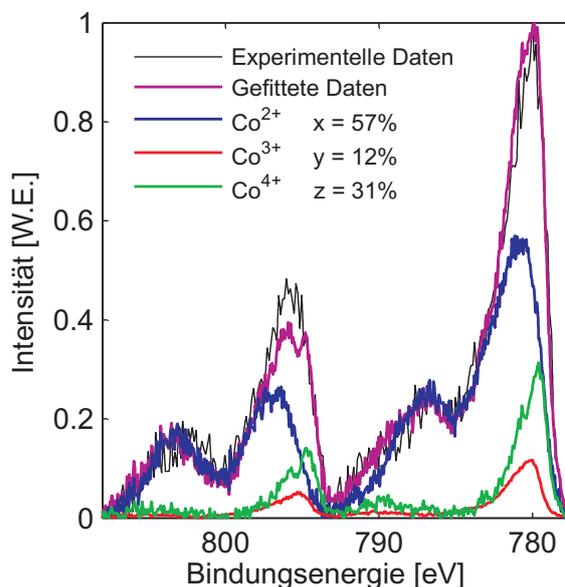


Abbildung 6.2: Referenzspektren aus Abbildung 6.1 (a) angefitet an das Spektrum in (b) nach Abzug eines linearen Untergrundes. Es ist ein gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und gefittetem Spektrum gegeben.

6.2 Bestimmung der Oxidationsstufe Z mit Hilfe der Aufspaltung des 3s-Spektrums

Die Oxidationsstufe Z von Übergangsmaterialien kann, neben der Rekonstruktion des 2p-Spektrums, auch durch die Aufspaltung des 3s-Spektrums bestimmt werden, s. Abb. 6.3 .

Die Aufspaltung des 3s-Spektrums kommt wie folgt zustande: Da Übergangsmetalle mit nicht abgeschlossener 3d-Schale einen resultierenden Bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ und Eigendrehimpuls $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ besitzen, wechselwirkt der Gesamtdrehimpuls im Anfangszustand $\vec{J}_A = \vec{L} + \vec{S}$ mit dem im 3s Niveau zurückbleibenden Elektron während der Photoemission. Dieses Elektron besitzt keinen Bahndrehimpuls l, hat aber den Eigendrehimpuls von $s = \pm \frac{1}{2}$. Dieser koppelt dann an den Gesamtdrehimpuls im Anfangszustand und ergibt den Gesamtdrehimpuls im Endzustand $J_E = J_A \pm \frac{1}{2}$. Den beiden Gesamtdrehimpulseinstellungen J_E entsprechen dann wiederum zwei Energieniveaus mit unterschiedlicher Bindungsenergie. Das 3s-Spektrum ist also aufgespalten.

Betrachtet man ein Übergangsmetall in einer Verbindung, so gestaltet sich die Ausgangslage ein wenig anders. Ist diese Verbindung kristallin, so liegt ein Kristallfeld vor, das zu einer Aufspaltung der 3d-Niveaus führen kann, s. Abb. 6.5.

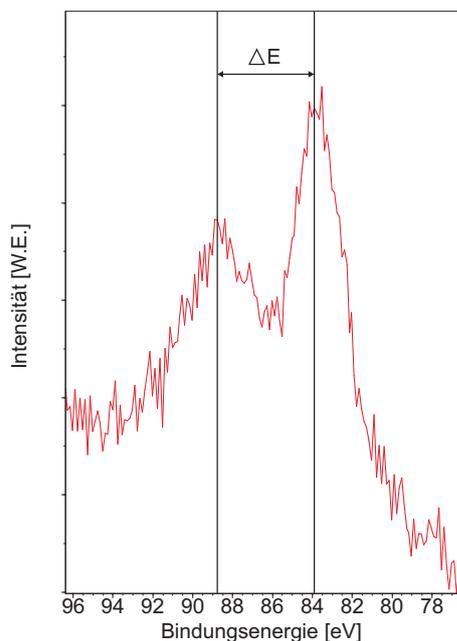


Abbildung 6.3: In dieser Abbildung ist das Mangan 3s-Spektrum einer Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6$ dargestellt. Die Aufspaltung des Niveaus ist gut zu erkennen.

Als Folge dessen ist der Gesamtdrehimpuls J_A nicht mehr definiert. Für die Aufspaltung des 3s-Spektrums sorgt hier nur die Wechselwirkung des Gesamteigen-drehimpulses S der 3d-Schale mit dem Eigendrehimpuls des Elektrons aus dem 3s-Niveau $S_E = S \pm s$. Auch hier ergeben sich durch die beiden Einstellungen von S_E zwei unterschiedliche Energiezustände. Die Größe der Aufspaltung ist proportional zum Gesamteigen-drehimpuls S der 3d-Schale, das heißt $\Delta E_{3s\text{-Aufsp.}} \propto S$. Der Betrag des Gesamteigen-drehimpulses S hängt wiederum von zwei Faktoren ab.

1. Von der Anzahl der 3d-Elektronen. Der Gesamtdrehimpuls ist maximal ($S = 5/2$) für eine halb gefüllte Schale und minimal ($S = 0$) für eine gefüllte oder leere Schale, s. Abb. 6.4. Für ein Ion eines Übergangsmetalle ist die Anzahl der 3d-Elektronen damit verknüpft in welcher Oxidationsstufe Z es sich befindet. Für Mangan gilt zum Beispiel $[\text{Mn}^{2+}] \equiv [\text{Ar}]3d^5$, $[\text{Mn}^{3+}] \equiv [\text{Ar}]3d^4$ und $[\text{Mn}^{4+}] \equiv [\text{Ar}]3d^3$.
2. Von der Besetzung der Orbitale durch die 3d-Elektronen. Liegt zum Bei-

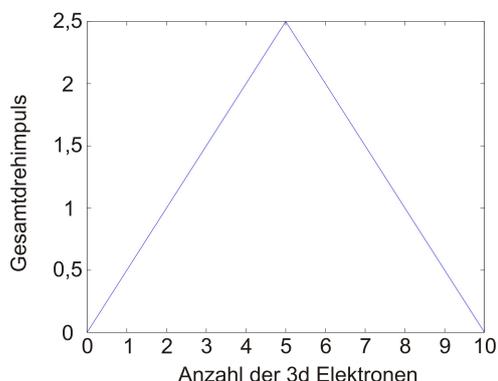


Abbildung 6.4: Der Betrag des Gesamteigendrehimpulses S als Funktion der Anzahl der 3d-Elektronen.

spiel eine oktaedrische Kristallfeldaufspaltung vor, so gilt die zweite HUNDSCHE Regel nicht mehr strikt. (Der Gesamtspin S nimmt den maximal möglichen Wert an. Die Spins der einzelnen Elektronen s_i stehen möglichst parallel.) Je nachdem wie groß die Energiedifferenz Δ_0 zwischen den drei t_{2g} - und den zwei e_g -Orbitalen im Vergleich zur Elektronenpaarungsenergie ist, ist es möglich das sich Elektronen paaren, obwohl es unbesetzte e_g -Orbitale gibt. Ist dies der Fall handelt es sich um einen sogenannten Low-Spin-Zustand, ist dies nicht der Fall, so handelt es sich um einen sogenannten High-Spin-Zustand, s. Abb. 6.5. High-Spin- (HS) und Low-Spin- (LS) Zustand haben unterschiedliche Gesamteigendrehimpulse S . Daher ist die Aufspaltung des 3s Spektrums für beide Zustände unterschiedlich groß.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei den Doppel-Perovskiten nur für das Mangan das 3s Spektrum zur Bestimmung der Oxidationsstufe Z benutzt. Beim Cobalt 3s Spektrum besteht das Problem, dass dieses von dem wesentlich intensiveren Lanthan 4d-Spektrum überdeckt wird und daher nicht zugänglich ist.

Beim Mangan kann davon ausgegangen werden, dass sich die Mn^{2+} - bzw. Mn^{3+} -Ionen im HS-Zustand befinden [14]. Für die $3d^3$ Elektronenkonfiguration des Mn^{4+} gibt es nur eine mögliche Anordnung der Spins, daher stellt sich die Frage, ob es im HS- oder LS-Zustand vorliegt nicht. Es gilt also

$$S(Mn^{2+}) = 5/2 \geq S(Mn^{3+}) = 4/2 \geq S(Mn^{4+}) = 3/2 \quad (6.2)$$

für den Gesamteigendrehimpuls und

$$\Delta E_{3s-Aufsp.}(Mn^{2+}) \geq \Delta E_{3s-Aufsp.}(Mn^{3+}) \geq \Delta E_{3s-Aufsp.}(Mn^{4+}) \quad (6.3)$$

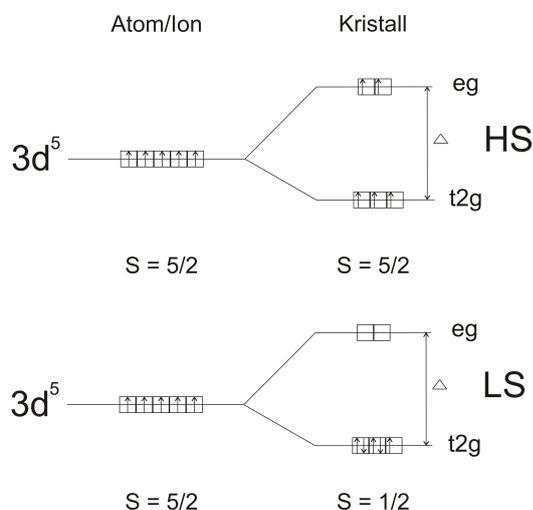


Abbildung 6.5: Darstellung der 3d Schale mit der Elektronenkonfiguration $3d^5 \equiv [Mn^{2+}]$ unter dem Einfluss eines oktaedrischen Kristallfeldes. Die fünf entarteten 3d Orbitale spalten in drei entartete t_{2g}- und zwei entartete e_g-Orbitale auf. Oben ist der High-Spin-Zustand (HS) und unten der Low-Spin-Zustandes (LS) dargestellt. Für den HS-Zustand ist der Gesamteigendrehimpuls $S = 5/2$ und für den LS-Zustand ist $S = 1/2$.

für die Aufspaltung $\Delta E_{3s-Aufsp.}$ der Mangan-Ionen in den unterschiedlichen Oxidationsstufen Z. Der Zusammenhang zwischen Aufspaltung des 3s Spektrums und dem Gesamteigendrehimpuls S ergibt sich nach dem VAN LECK Theorem [15] zu

$$\Delta 3s_{Aufsp} = \frac{1}{2L + 1} (2S + 1) G^2(3s, 3d), \quad (6.4)$$

L ist hierbei der Bahndrehimpuls ($L = 2$ für 3d Elektronen) und $G^2(3s, 3d)$ das SLATER-Integral. Die hierdurch berechneten Aufspaltungen sind allerdings ungefähr doppelt so groß wie die gemessenen Werte. Eine empirische Formel zur Bestimmung der Oxidationsstufe Z des Mangans ergibt sich nach [16] zu

$$Z(Mn) = 9.67 - 1.27 \cdot \Delta E_{3s-Aufsp.} / eV \quad (6.5)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oxidationsstufe Z des Mangans anhand des 3s Spektrums immer mit dieser Gleichung bestimmt.

6.3 Anfitten der Spektren

Neben der Rekonstruktion der Spektren und der Untersuchung des 3s-Niveaus werden die Spektren ebenfalls mit der Software CasaXPS der Firma Casa Software Ltd. entfaltet. Im Folgenden soll hier die Vorgehensweise beim Auswerten der Spektren beschrieben werden.

Hierbei muss zuerst der inelastische Untergrund, s. Abs. 3.3.1, entfernt werden, um das Primärspektrum zu erhalten. Dies geschieht dadurch, dass manuell ein Energieintervall im XPS-Spektrum gewählt wird, in dem der Shirley-Algorithmus angewandt wird, s. Gl. 3.6. Hierbei gilt es, die Grenzen des Intervalls so zu wählen, dass das betrachtete Intervall den Peak beinhaltet und noch ein wenig über diesen hinausragt. Die Wahl der Energieintervallbreite ist hierbei nicht eindeutig. Hinzu kommt, dass die Energieintervallbreite einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die anschließende Auswertung der Peaks besitzt. Daher muss die Wahl des Energieintervalls auf die gleiche Art und Weise erfolgen, so dass die Ergebnisse der Auswertungen aller Proben vergleichbar bleiben. Das Primärspektrum wird dann nach [8] durch folgende Pseudo-VOIGT-Funktionen angefitet

$$GL(E_0, E_B, m, w) = \frac{\exp\left((-4 \ln 2)(1 - m)\frac{(E_B - E_0)^2}{w^2}\right)}{1 + 4m\frac{(E_B - E_0)^2}{w^2}} \quad (6.6)$$

Hier gibt E_0 den Mittelpunkt der Funktion an. E_B ist die Bindungsenergie und w ist die Hälfte der Halbwertsbreite (FWHM). Der Faktor m , mit $0 \leq m \leq 1$, ist ein Gewichtungsfaktor. Bei $m = 0$ liegt eine reine GAUß-Funktion und bei $m = 1$ eine reine LORENTZ-Funktion vor.

Die Peaks eines XPS-Spektrums sind im Allgemeinen aufgrund von Shake-up und Shake-off Effekten nicht symmetrisch. Die Shake-up/-off Effekte und der damit verbundene „Verlust“ von kinetischer Energie des Photoelektrons verursacht eine Asymmetrie des Peaks. Diese wirkt sich allerdings nur auf Bereiche des Peaks mit $E_B \geq E_0$ aus. Die Asymmetrie wird durch die symmetrische VOIGT-Funktion nicht berücksichtigt. Daher muss diese erweitert werden. Dies geschieht nach [8] mit

$$A(E_0, E_B, m, w, a, b) = GL(E_0, E_B, m, w) + g(a, b) [f(E_0, E_B, a, w) - G(w, E_0)] \quad (6.7)$$

$$\text{mit } g(a, b) = b \left[0,7 + \frac{0,3}{a + 0,01} \right]$$

$$\text{und } f(E_0, E_B, a, w) = \exp \left[- \left(\frac{E_B - E_0}{w + a(E_B - E_0)} \right) \right] \quad .$$

Es treten zwei weitere Variablen a und b auf, die maßgeblich den Verlauf der Funktion bestimmen. Der Parameter a wirkt sich hierbei auf den Wert aus, der asymptotisch erreicht wird. Der Parameter b beeinflusst die Breite. Je kleiner b ist, desto geringer ist sie. Eine Kenngröße, um die Asymmetrie einer Funktion zu quantifizieren, ist der Asymmetrieindex ζ , der als

$$\zeta = 1 - \frac{FWHM_l}{FWHM_r} \quad (6.8)$$

definiert ist. Hierbei ist mit FWHM_l bzw. FWHM_r jeweils der Anteil der Halbwertsbreite linksseitig bzw. rechtsseitig der Position des Maximums der Funktion E_0 gemeint.

7 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben präsentiert.

7.1 Doppel-Perovskite

Bei den untersuchten Doppel-Perovskiten handelt es sich jeweils um Einkristalle, die am „Institute of Metal Physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia“ hergestellt wurden. Um eine saubere Oberfläche zu erhalten, werden die Proben im Vorfeld der XPS-Untersuchungen im UHV gebrochen. Insgesamt wurden drei Doppel-Perovskit-Proben untersucht. Zwei Proben haben die Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6$, wobei sie auf unterschiedliche Art und Weisen hergestellt wurden. Die Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6(\text{a})$ wurde mit Hilfe der citrate method [23] und Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6(\text{b})$ mit Hilfe der solid state reaction [] hergestellt. Die dritte Probe hat die Zusammensetzung $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$. Im Folgenden werden die Proben der Übersicht halber teilweise wie folgt abgekürzt:

1. $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6(\text{a}) \equiv \text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{a})$
2. $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6(\text{b}) \equiv \text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{b})$
3. $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6 \equiv \text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$.

7.1.1 Surveys und chemische Zusammensetzung

In Abbildung 7.1 sind die Surveys der drei Proben nach dem Brechen dargestellt. Außer den zu erwartenden Elementen Lanthan, Strontium, Calcium, Cobalt, Mangan und Sauerstoff befindet sich zusätzlich Kohlenstoff auf den Proben. Diese Kohlenstoffverunreinigung entsteht durch die Adsorption von Kohlenstoffverbindungen aus dem Restgas, das in der UHV-Kammer vorhanden ist, an die gebrochene Oberfläche. Je länger die Probe dem Restgas ausgesetzt ist, desto stärker wird die Verunreinigung der Probe. Kohlenstoffverunreinigungen lassen sich daher nicht komplett verhindern. Da die Messungen teilweise bis zu 24 Stunden gedauert haben, nimmt die Verunreinigung im Rahmen einer Messung kontinuierlich zu. Daher gilt es einen Kompromiss zwischen Messgenauigkeit (\propto Dauer der Messung) und Verunreinigung der Oberfläche (\propto Dauer der Messung) zu finden.

Nach Abzug eines SHIRLEY-Untergrundes, wurden die relativen Anteile der einzelnen Elemente nach der im Abschnitt 3.7 vorgestellten Methode bestimmt, s. Tab. 7.1.. Hierzu wurden die intensitätsstärksten Signale, s. Abb. 7.1, verwendet.

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
% La	12	9	10
% Co	6	4	4
% Mn	8	6	6
% O	50	41	35
% Sr	7	6	-
% Ca	-	-	4
% C	17	34	41

Tabelle 7.1: Chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Proben.

Der Anteil der Kohlenstoffadsorbate an der chemischen Zusammensetzung ist also insbesondere bei den Proben La_{1,25}Sr_{0,75}(b) und La_{1,5}Ca_{0,5} mit 34% und 41% verhältnismäßig hoch. Da der Kohlenstoff sich als Adsorbat nur auf der Oberfläche befinden sollte, ergibt sich die eigentliche chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe ohne die Betrachtung dieses adsorbierten Kohlenstoffs. Die dabei resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Die nominelle

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
% La	14	14	16
% Co	7	6	6
% Mn	10	10	10
% O	61	61	61
% Sr	8	9	-
% Ca	0	0	7

Tabelle 7.2: Chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Proben ohne Betrachtung des adsorbierten Kohlenstoffs.

chemischen Zusammensetzung der La_{1,25}Sr_{0,75}CoMnO₆ Proben ist: La 12,5 %, Co 10 %,Mn 10%, O 60%, Sr 7,5%.

Die nominelle chemische Zusammensetzung der Probe La_{1,5}Ca_{0,5}CoMnO₆ ist: La 15 %, Co 10 %,Mn 10%, O 60%, Ca 5%.

Es lässt sich erkennen, dass die chemischen Zusammensetzung der untersuchten Proben gut mit den nominellen chemischen Zusammensetzungen übereinstimmen.

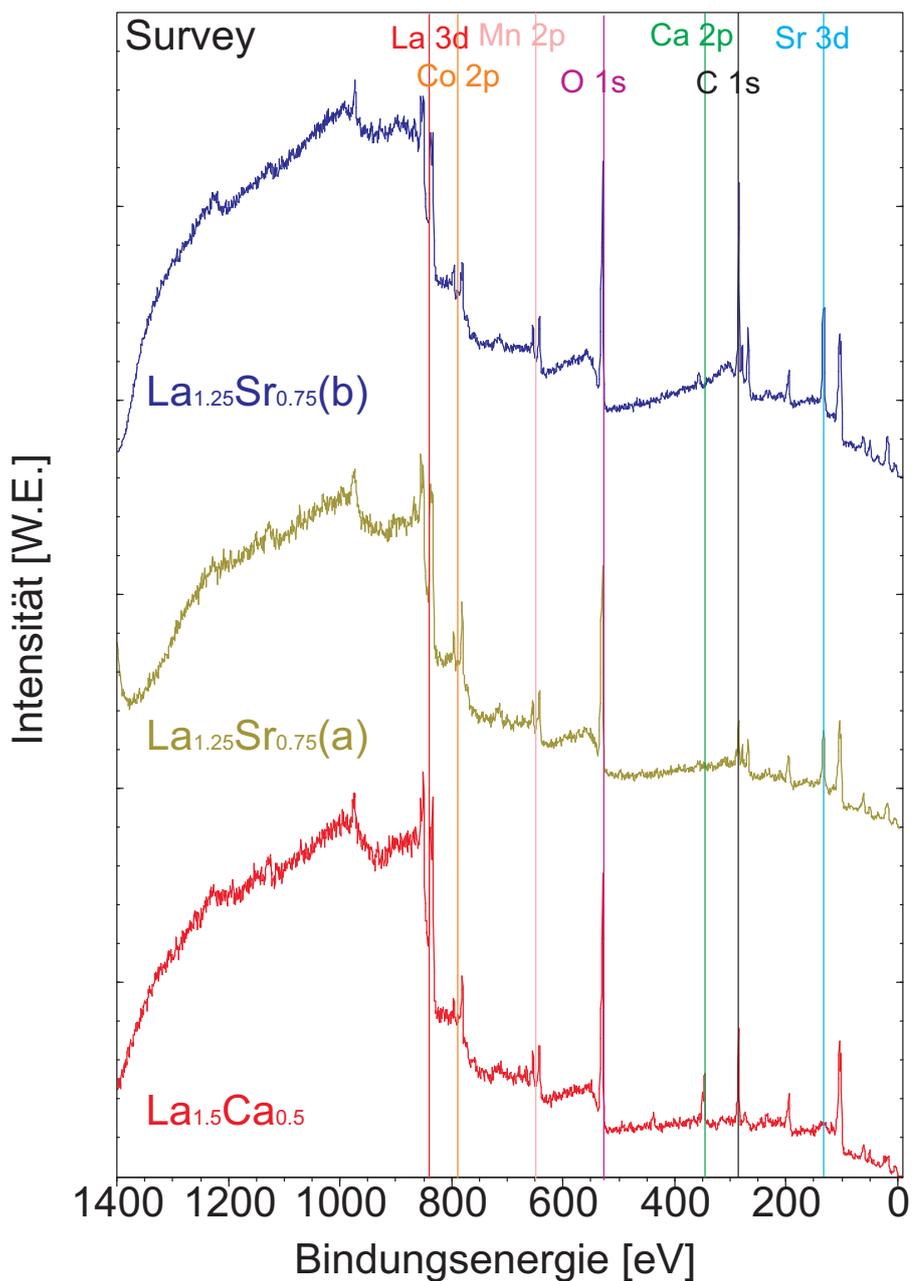


Abbildung 7.1: Surveys der drei Proben nach dem Brechen. Die intensitätstärksten Peaks der einzelnen Elemente sind mit unterschiedlich farbigen Linien markiert. Die Intensität wird in willkürlichen Einheiten (W.E.) angegeben.

7.1.2 Lanthan 3d-Spektrum

In Abbildung 7.2 ist das Lanthan 3d-Spektrum dargestellt. Sowohl der $3d_{3/2}$ -, als auch der $3d_{5/2}$ - Peak sind aufgespalten. Die Ursache hierfür sind Charge-Transfer-Prozesse. Im Endzustand der Photoemission gibt es daher zwei unterschiedliche Zustände, den $3d^94f^0$ - und den $3d^94f^1$ -Zustand [17]. Diese besitzen unterschiedliche Energien und sowohl der $3d_{3/2}$ -, als auch der $3d_{5/2}$ - Peak spalten auf. Insgesamt tauchen also 4 Signale im Lanthan 3d-Spektrum auf. Um die Benennung im folgenden zu vereinfachen, wird der Peak bei höheren Energien als CT- und der bei niedrigeren als reg-Peak bezeichnet, obwohl die Peak prinzipiell keiner bestimmten Elektronenkonfiguration zugeordnet werden können.

Die ermittelten Werte für die Spin-Bahn-Aufspaltung des Lanthan 3d Spektrums liegen bei $\Delta E_{SB} \approx 16,75$ eV, s. Tab. 7.3, und stimmen somit gut mit dem Literaturwert von $\Delta E_{SB} = 16,78$ eV überein [18]. Die Aufspaltung zwischen CT- und reg-Peak liegt zwischen $\Delta E_{CT} = 3,78$ eV und 3,85 eV. Dies weicht um circa 0,5 eV von dem Wert $\Delta E_{CT} = 4,3$ eV, der für ähnliche Materialien, u.a. der Zusammensetzung LaCaCoMnO_6 , bestimmt wurde [17], ab.

	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a)	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (b)	$\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$
ΔE_{SB} in eV $\pm 0,05$ eV	16,75	16,76	16,76
ΔE_{CT} in eV $\pm 0,05$ eV	3,78	3,80	3,85

Tabelle 7.3: Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SB} und Aufspaltung zwischen CT- und reg-Peak ΔE_{CT} für die Lanthan 3d Spektren der drei Proben, s. Abb. 7.2.

Das Verhältnis R der Flächen A des CT-Peak und des reg-Peaks, nach Abzug des SHIRLEY-Untergrundes, beträgt $R = A(\text{CT}):A(\text{Reg}) = 11:9$ und ist konstant für die drei untersuchten Proben.

Die Bestimmung der Oxidationsstufe Z des Lanthans über den Chemical Shift, ist aufgrund der Aufspaltung der beiden Peak durch den Charge-Transfer-Prozess nur bedingt möglich. Allerdings kann die Oxidationsstufe des Lanthans als $Z \approx 3+$ angenommen werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass der Charge-Transfer-Prozess nur stattfindet, wenn sich das Lanthan in einer Oxidationsstufe $\neq 0$ befindet, und Lanthan in Sauerstoffverbindungen generell die Oxidationsstufe $Z = 3+$ besitzt.

Bei $E_B = 852$ eV und bei $E_B = 838$ eV sollten sich zusätzlich ein Mangan LMM- bzw. Co LMM-AUGER- Peak befinden. Diese können allerdings aufgrund ihrer geringen Intensität im Vergleich zur Intensität des Lanthan 3d-Peak vernachlässigt werden.

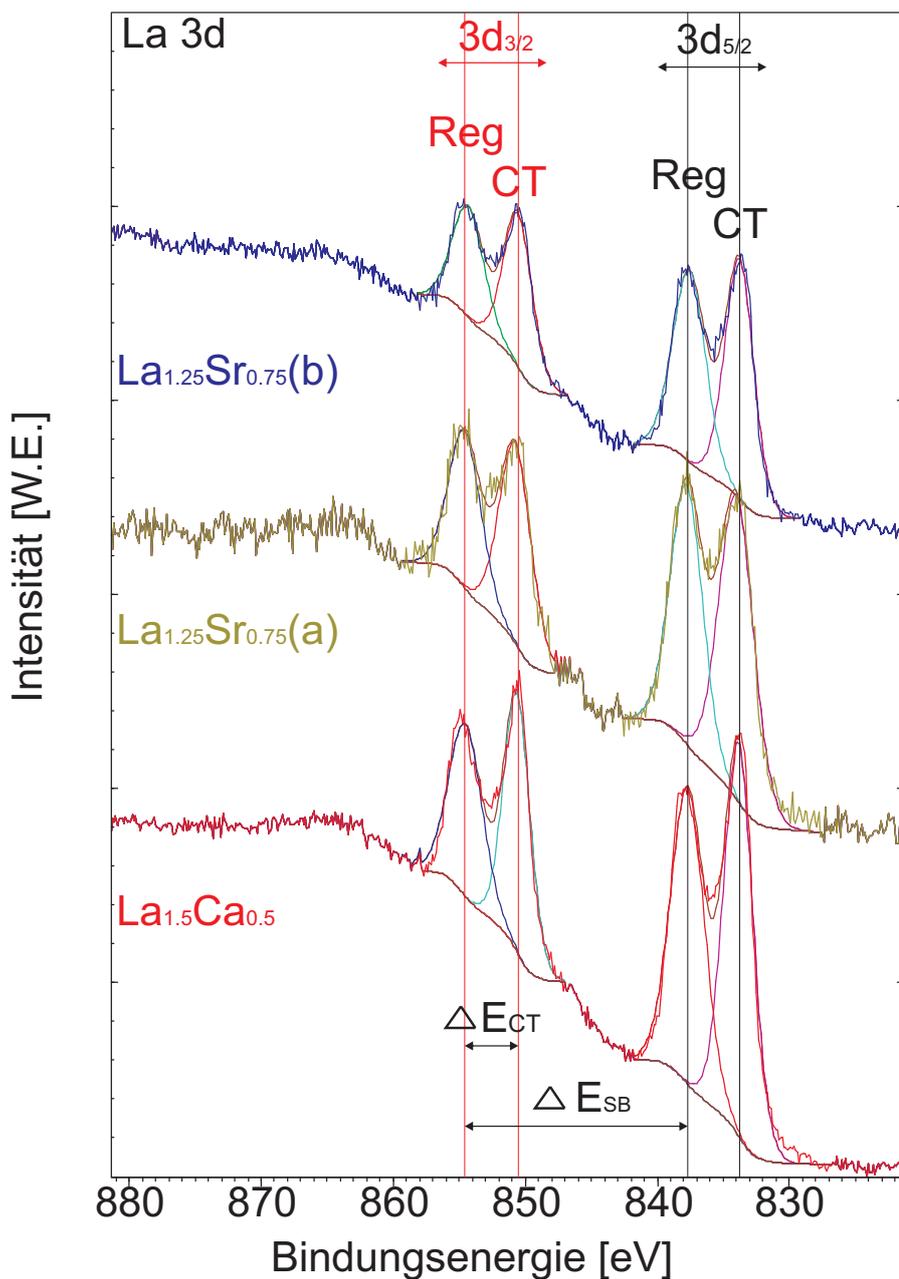


Abbildung 7.2: In dieser Abbildung ist das Lanthan 3d Spektrum dargestellt. Sowohl der $3d_{3/2}$ -, als auch der $3d_{5/2}$ -Peak sind aufgespalten. Diese Aufspaltung beruht auf dem Charge-Transfer(CT)-Prozess, s. Abs. 3.6.

7.1.3 Strontium 3d-Spektrum

In Abbildung 7.3 sind die Strontium 3d Spektren der Proben $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a) und $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (b) dargestellt. Die Bindungsenergien des $3d_{3/2}$ - und des $3d_{5/2}$ -Peaks liegen bei $E_B \approx 133,6$ eV und $131,8$ eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} \approx 1,8$ eV. Die Bindungsenergien E_B der beiden Peaks entsprechen keiner der in [18] aufgelisteten Verbindungen, sondern liegen zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Nominell besitzt Strontium in allen Sauerstoffverbindungen die Oxidationsstufe $Z = +2$, allerdings reichen die Bindungsenergien $E_B(3d_{5/2})$ selbst bei diesen Verbindungen von $\approx 135,5$ eV (SrO_2) bis $\approx 132,5$ eV. Die Oxidationsstufe des Strontium kann daher nur schwer durch Betrachtung des Chemical Shifts bestimmt werden. Deshalb wird im Weiteren angenommen, dass die nominelle Oxidationsstufe $Z = 2+$ mit der tatsächlichen Oxidationsstufe übereinstimmt.

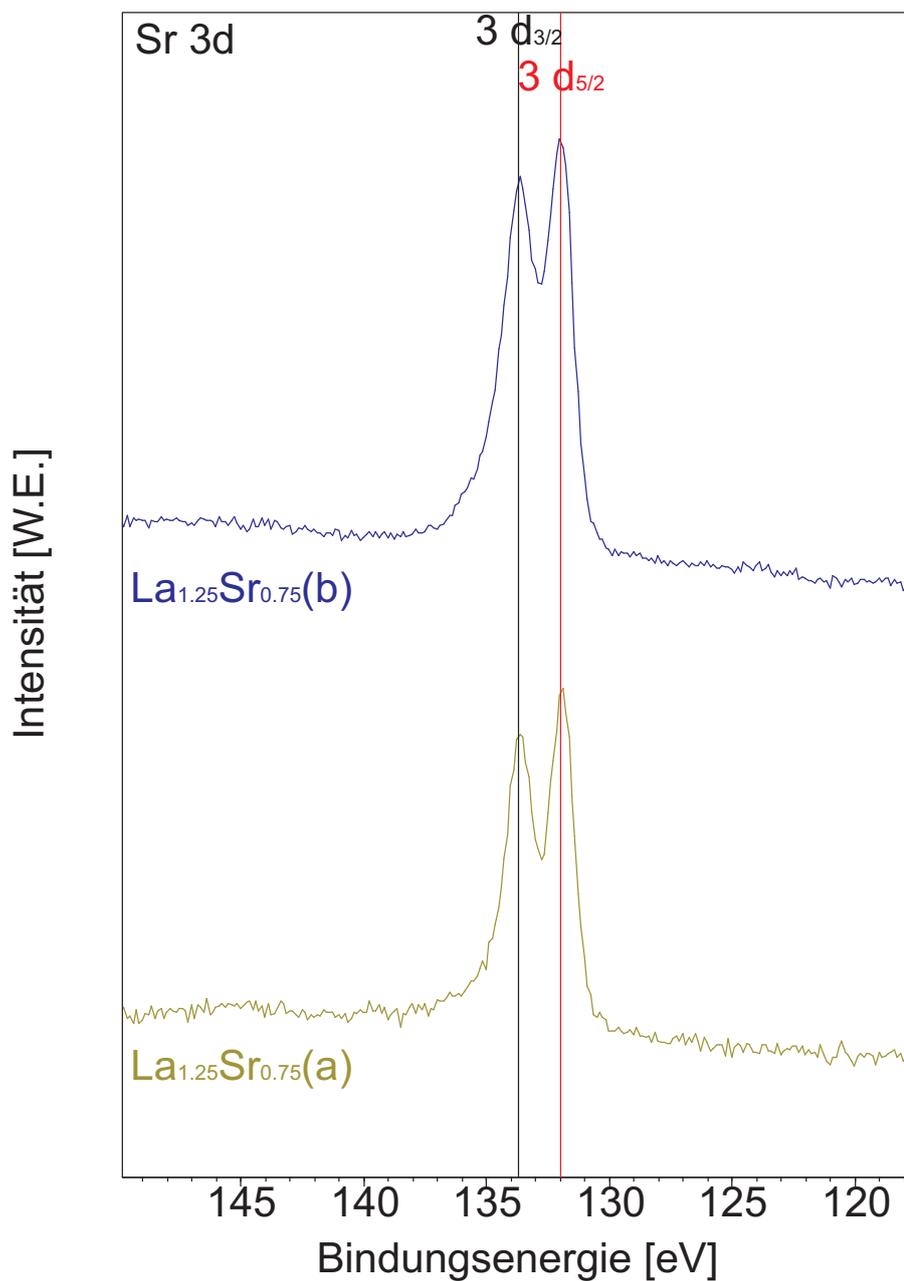


Abbildung 7.3: Darstellung der Strontium 3d Spektren der Proben $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}$ (a) und $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}$ (b). Die Bindungsenergien des $3d_{3/2}$ - und des $3d_{5/2}$ -Peaks liegen bei $E_B \approx 133,6$ eV und $131,8$ eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} \approx 1,8$ eV.

7.1.4 Calcium 2p-Spektrum

In Abbildung 7.4 ist das Ca 2p-Spektrum der Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$ gezeigt. Die Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und des $2p_{3/2}$ -Peaks betragen E_B 349,75 eV und 346,22 eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} = 3,52$ eV. Diese Werte stimmen sowohl mit den Werten von Calcium in der Oxidationsstufe $Z = 0$, als auch Calcium in der Oxidationsstufe $Z = +2$ überein [18]. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass Calcium sich in der Oxidationsstufe $= +2$ befindet, da Calcium nominell in Sauerstoffverbindungen in dieser Oxidationsstufe vorkommt.

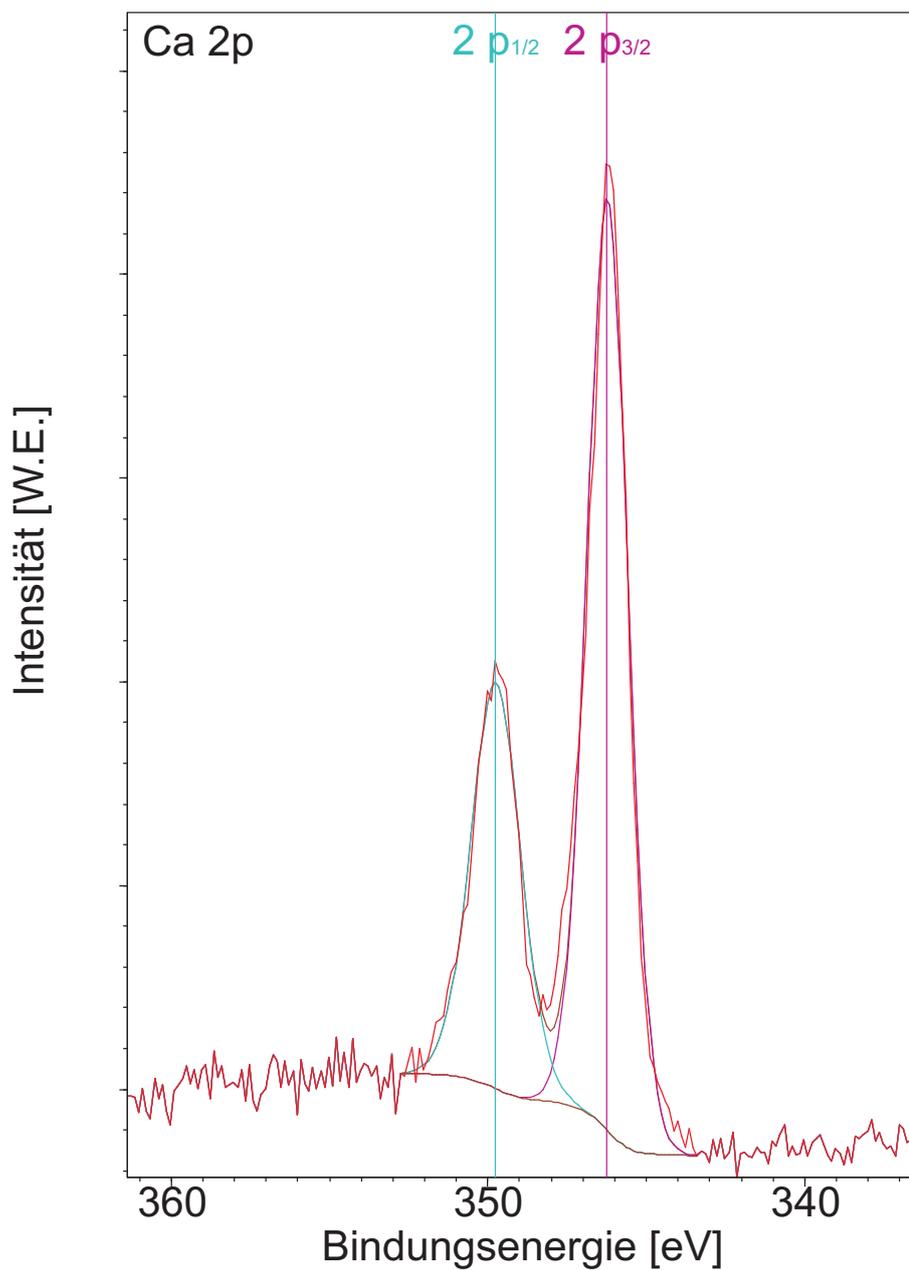


Abbildung 7.4: Darstellung des Ca 2p Spektrums der Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$. Die Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und des $2p_{3/2}$ -Peaks betragen E_B 349,75 eV und 346,22 eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} = 3,52$ eV.

7.1.5 Cobalt 2p-Spektrum

In Abbildung 7.5 sind die Co 2p-Spektren der drei untersuchten Proben dargestellt. Neben den $2p_{1/2}$ - und den $2p_{3/2}$ -Peaks sind noch Charge-Transfer-Satelliten zu erkennen. Die Spektren wurden wie in Abschnitt 6.1 beschrieben ausgewertet. Anstatt eines SHIRLEY-Untergrundes wurde hier ein linearer Untergrund benutzt. Der Grund hierfür liegt darin, dass der SHIRLEY-Untergrund sehr sensitiv auf den Anfangs- bzw. Endpunkt des betrachteten Bereiches reagiert und die Co 2p-Spektren teilweise relativ verrauscht sind. Nach Entfernung des Untergrundes können die Referenzspektren angefitet werden um die mittlere Oxidationsstufe \bar{Z} des Cobalts zu bestimmen. In Abbildung 7.6 und Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt.

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
% Co ²⁺	37	50	35
% Co ³⁺	57	25	35
% Co ⁴⁺	6	25	30
\bar{Z}	2,69+	2,75+	2,95+

Tabelle 7.4: In dieser Tabelle sind die Ergebnisse der Auswertung der Co 2p-Spektren, s. Abb. 7.6, dargestellt. Es sind sowohl die prozentualen Anteile der einzelnen Oxidationsstufen, als auch die mittlere Oxidationsstufe \bar{Z} angegeben.

Insgesamt unterscheiden sich die Anteile der einzelnen Oxidationsstufen relativ stark zwischen den einzelnen Proben. Die mittlere Oxidationsstufe des Cobalts ist mit $\bar{Z} = 2,95+$ für die Probe La_{1,5}Ca_{0,5} am größten. Für die Proben La_{1,25}Sr_{0,75}(a) und La_{1,25}Sr_{0,75}(b) ergeben sich die mittleren Oxidationsstufen $\bar{Z} = 2,69+$ und $2,75+$.

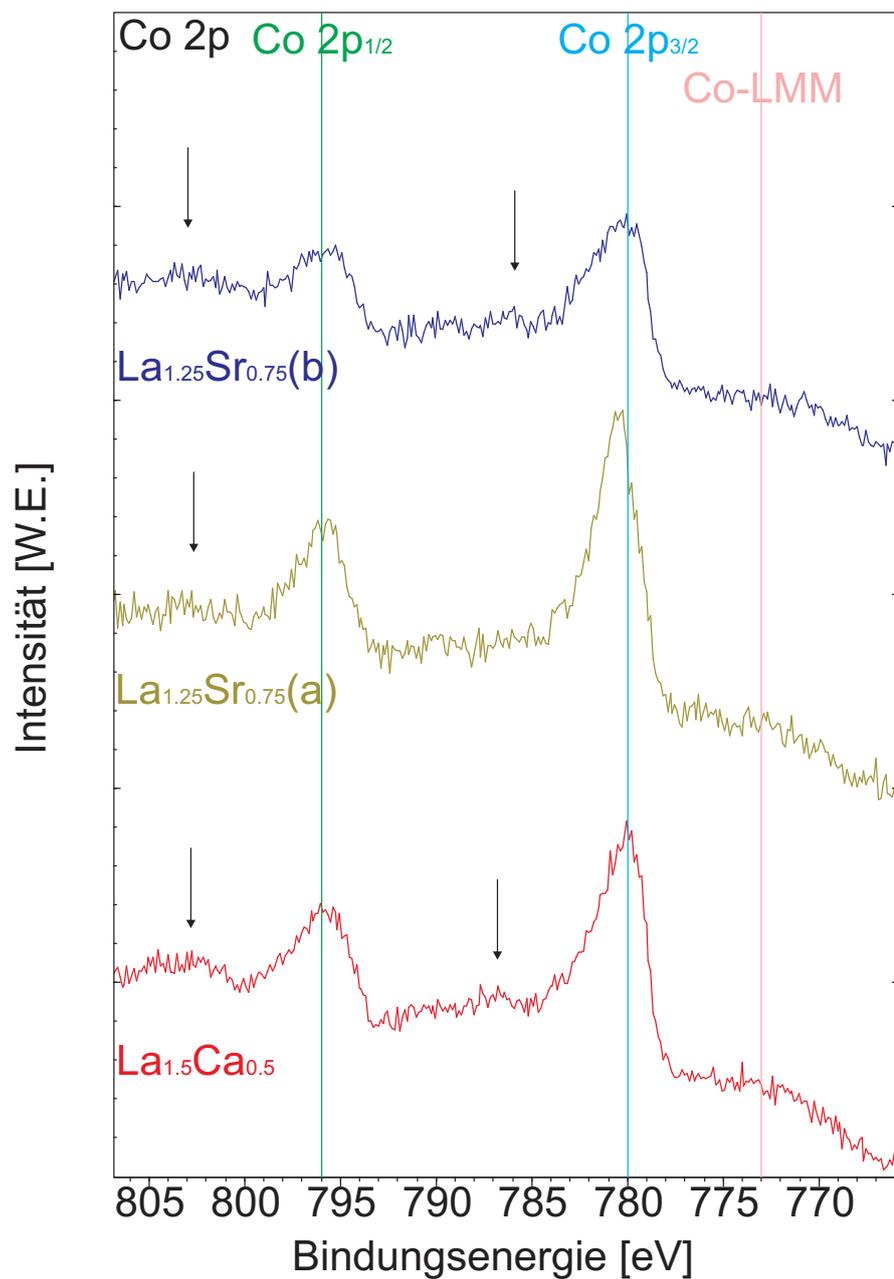


Abbildung 7.5: Darstellung der Co 2p-Spektren der drei untersuchten Proben. Außer den $2p_{1/2}$ - und den $2p_{3/2}$ -Peaks sind noch Charge-Transfer-Satelliten (schwarze Pfeile) zu sehen. Vorgelagert befindet sich bei allen Spektren ein Co LMM AUGER-Peak.

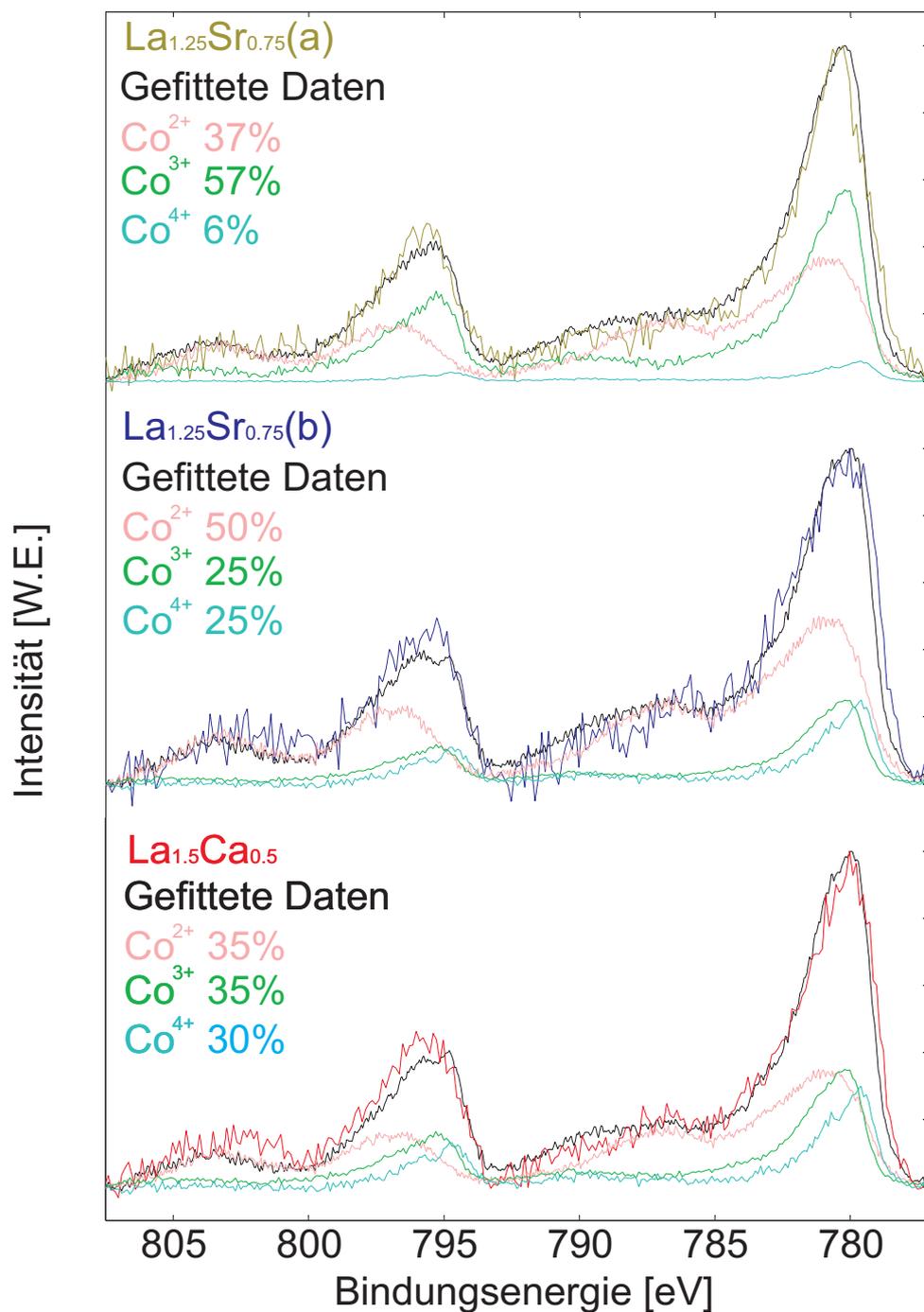


Abbildung 7.6: Darstellung der Spektren aus Abb. 7.5 nach Abzug eines linearen Untergrundes und anfitzen der Referenzproben. Neben den experimentellen und den gefitteten Daten sind die Anteile der Oxidationsstufen x , y , z angegeben. Die Ergebnisse sind nochmal in Tabelle 7.4 dargestellt.

7.1.6 Mangan 3s-Spektrum

In Abbildung 7.7 sind die Mangan 3s-Spektren der drei untersuchten Proben dargestellt. Nach der Subtraktion des SHIRLEY-Untergrundes, werden die beiden Peaks durch Pseudo-VOIGT-Funktionen angefitet. Die Differenz der Bindungsenergien E_B der Maxima der Funktionen entspricht der Aufspaltung des Mangan 3s-Signals $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$. Die Oxidationsstufe Z des Mangans ergibt sich damit durch Gleichung 6.5. Die Aufspaltung $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$ und die Oxidationsstufe Z des Mangans sind für die drei untersuchten Proben in Tabelle 7.5 dargestellt.

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
$\Delta E_{\text{Aufsp.}}$ in eV $\pm 0,05$ eV	4,83	5	4,69
Oxidationsstufe Z	3,54+	3,32+	3,72+

Tabelle 7.5: In dieser Tabelle ist die Aufspaltung des Mangan 3s-Peaks $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$, s. Abb. 7.7 und die sich daraus ergebenden Oxidationsstufen Z dargestellt.

Das Mangan in der Probe La_{1,5}Ca_{0,5} besitzt die größten Oxidationsstufe mit $Z = 3,72$. Die Proben La_{1,25}Sr_{0,75}(a) und La_{1,25}Sr_{0,75}(b) besitzen geringere Oxidationsstufen mit $Z = 3,54$ und $Z = 3,32$.

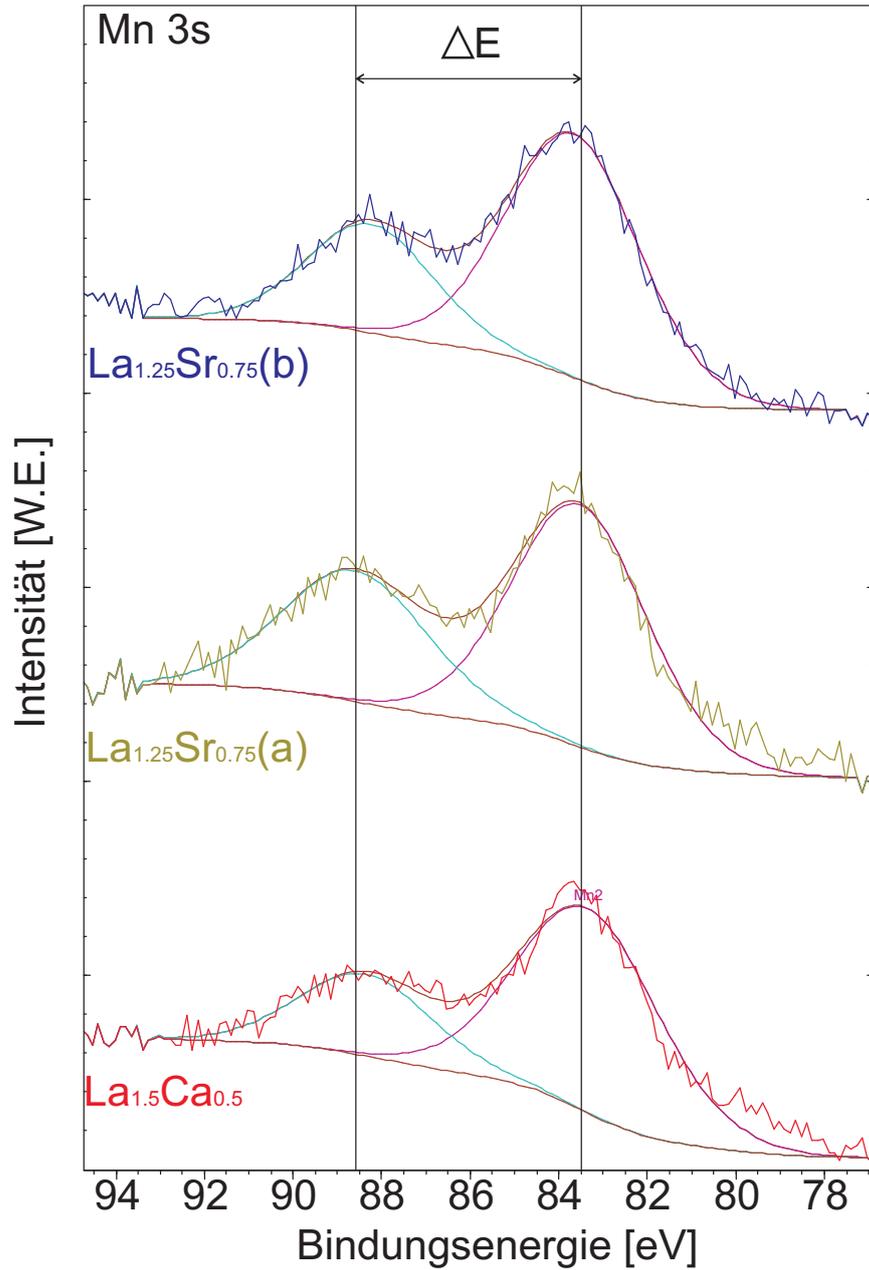


Abbildung 7.7: In dieser Abbildung sind die Mangan 3s-Spektren der drei untersuchten Proben dargestellt. Die Aufspaltung des 3s-Peaks ist jeweils deutlich zu erkennen. In Tabelle 7.5 sind die Energiewerte der Aufspaltung $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$ und die damit einhergehenden Oxidationsstufe Z gezeigt.

7.1.7 Kohlenstoff 1s-Spektrum

In Abbildung 7.8 sind die Kohlenstoff 1s-Spektren der drei Proben dargestellt. Zuerst wird ein SHIRLEY-Untergrund abgezogen. Anschließend werden die Peaks mit jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , angefitet. Die Bindungsenergien $E_B(F_i)$ der Funktionen sind in Tabelle 7.6 dargestellt.

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
$E_B(F_1)$ in eV	285,22	285,07	285,20
$E_B(F_2)$ in eV	287,03	286,83	287,10
$E_B(F_3)$ in eV	288,9	289,01	289,08

Tabelle 7.6: Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden, um das Kohlenstoff 1s-Spektrum, s. Abb. 7.9, anfiten zu können.

Nominell sollte die untersuchte Probe keinen Kohlenstoff beinhalten, daher kann davon ausgegangen werden, dass sich der Kohlenstoff als Adsorbat auf der Oberfläche befindet. Bei den Adsorbaten handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um organische Kohlenstoffverbindungen.

Die Funktion F_1 bei $E_B \approx 285,20$ eV kann hierbei Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, in deren Nähe sich nur Atome mit schwachem induktiven Effekt befinden, s. Abs. 3.2. Das heißt, die nächsten Nachbarn dieser Kohlenstoffstoffatome sind entweder Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome [18].

Die Funktionen F_2 und F_3 bei $E_B \approx 287,00$ eV und $289,00$ eV können Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, in deren Nähe sich Atome befinden die einen starken negativen induktiven Effekt ausüben. Aus Abbildung 7.1 und Tabelle 7.1 ergibt sich, dass dieser starke negative induktive Effekt hier nur durch Sauerstoffatome hervorgerufen werden kann. Die Funktion F_2 bei $E_B \approx 287,00$ eV lässt sich einfach gebundenem Sauerstoff C-O, und die Funktion F_3 bei $E_B \approx 289,00$ eV doppelt gebundenem Sauerstoff C=O zuordnen [18]. Es befinden sich neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen also noch Alkohole, Carbonate, Ether, Ester und ähnlich Verbindungen als Adsorbate an der Oberfläche.

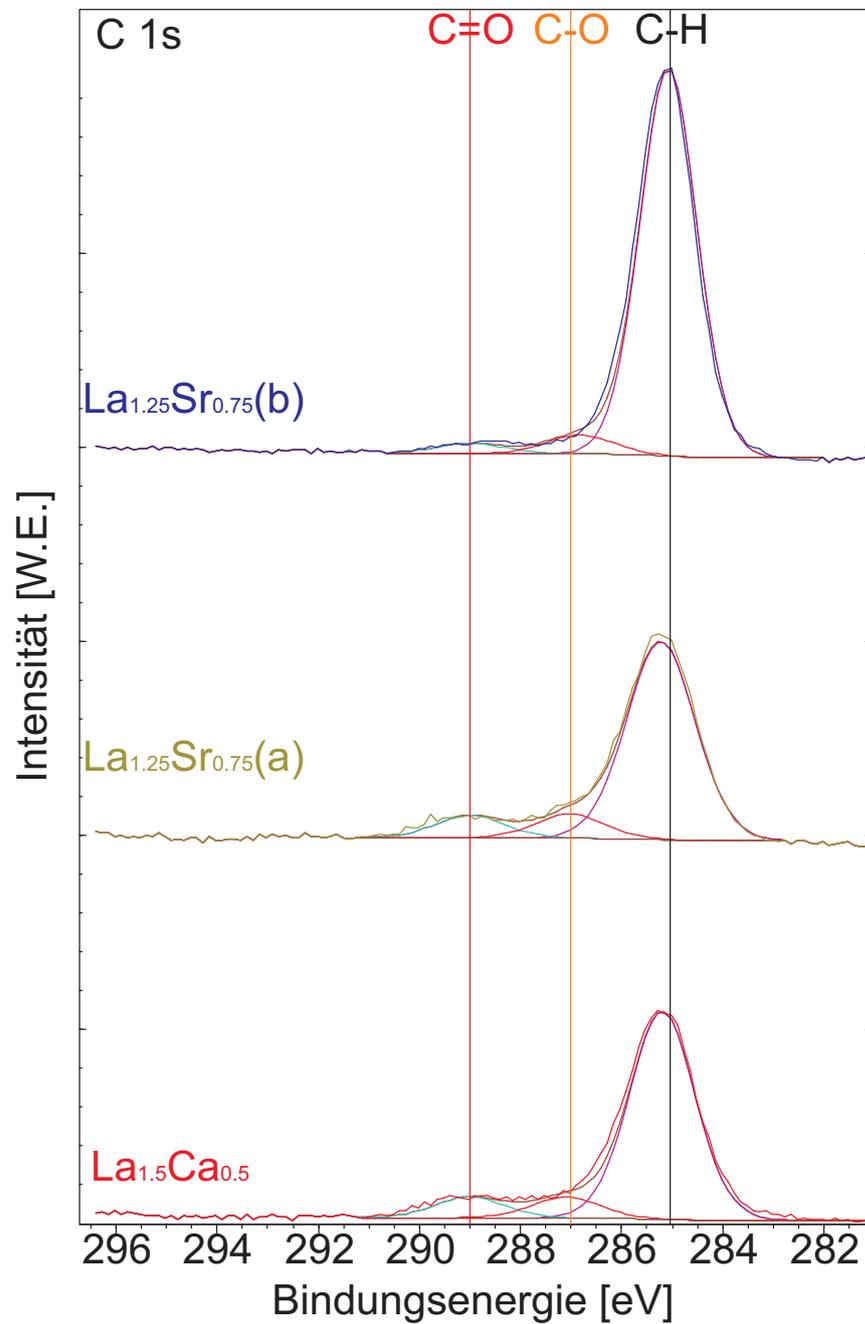


Abbildung 7.8: In dieser Abbildung sind die Kohlenstoff 1s-Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die Peaks anfitzen zu können. Diese drei Funktionen entsprechen Kohlenstoffatomen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, genaueres siehe Text.

7.1.8 Sauerstoff 1s-Spektrum

In Abbildung 7.9 sind die O 1s-Spektren der drei Proben dargestellt. Nach Abzug des SHIRLEY-Untergrundes werden jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , benötigt um die Spektren anfitzen zu können. Die Bindungsenergien $E(F_i)$ der Funktionen sind in Tabelle 7.7 dargestellt. Neben den Bindungsenergien der Funktionen $E(F_i)$, ist ebenfalls der prozentuale Anteil der Flächen der einzelnen Funktionen $A(F_i)$ in Bezug auf die Gesamtfläche des Sauerstoff 1s-Peak angegeben.

	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
$E_B(F_1)$ in eV	528,95	528,91	529,10
$E_B(F_2)$ in eV	531,26	531,38	531,30
$E_B(F_3)$ in eV	533,66	533,70	533,56
$A(F_1)$ in %	52,8	40,1	56,4
$A(F_2)$ in %	41,1	45,2	33,0
$A(F_3)$ in %	6,1	14,7	10,6

Tabelle 7.7: Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden um das Sauerstoff 1s Spektrum, s. Abb. 7.9, anfitzen zu können. Ausserdem ist ebenfalls der prozentuale Anteil der Flächen der einzelnen Funktionen $A(F_i)$ in Bezug auf die Gesamtfläche des Sauerstoff 1s-Peak angegeben.

Die Funktionen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsenergien Sauerstoff in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zugeordnet werden. Die Funktion F_1 bei der Bindungsenergie $E_B \approx 528,95$ eV kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden [18]. Daher sollte es sich hierbei also um den Sauerstoff handeln der im Doppel-Perovskits gebunden ist.

Die Funktion F_2 bei der Bindungsenergie $E_B \approx 531,3$ eV kann adsorbierten Kohlenstoffsauerstoffverbindungen mit C-O Einfachbindungen [19] und/oder Hydroxiden des Doppel-Perovskit, die an der Oberfläche entstehen können, zugeordnet werden.

Die Funktion F_3 bei der Bindungsenergie $E_B \approx 533,6$ eV kann adsorbierten Kohlenstoffsauerstoffverbindungen mit C=O Doppelbindungen zugeordnet werden [19]. In den XPS-Spektren tritt also nicht nur Sauerstoff auf, der in den untersuchten Doppel-Perovskit-Verbindungen gebunden ist, es tritt ebenfalls Sauerstoff auf, der in organischen Verbindungen an der Oberfläche adsorbiert ist.

Der prozentuale Anteil des metallisch gebundenen Sauerstoffs ist bei der Probe La_{1,5}Ca_{0,5} mit 56,4 % am größten und bei der Probe La_{1,25}Sr_{0,75}(b) mit 40,1 % am geringsten. Insgesamt fällt auf, dass das Sauerstoff 1s-Niveau bei der Probe La_{1,25}Sr_{0,75}(b) einen deutlich größeren Anteil an Hydroxiden bzw. Kohlen-

stoffsauerstoffverbindungen mit C=O Doppelbindungen aufweist als bei den anderen beiden Proben.

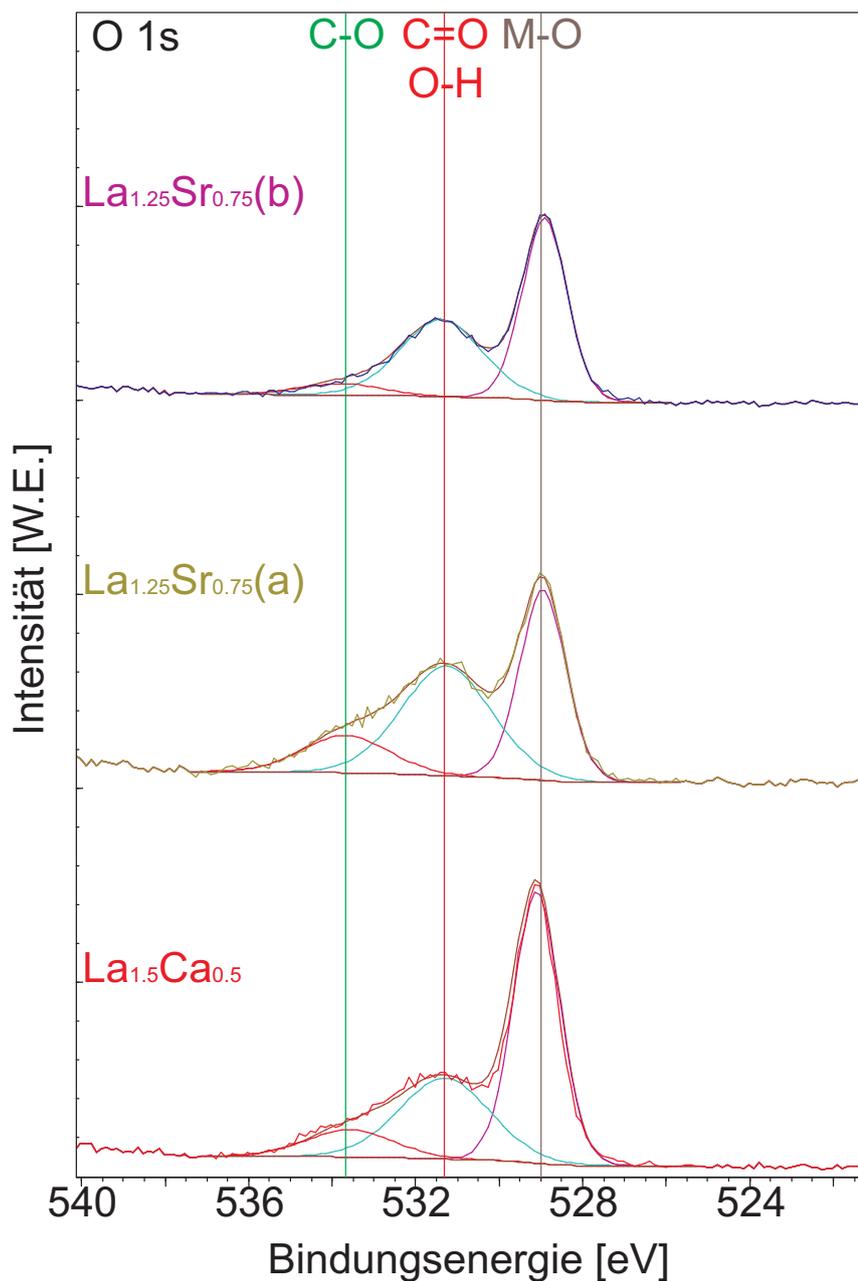


Abbildung 7.9: Darstellung des Sauerstoff 1s Peaks. Insgesamt werden jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt, um das Spektrum zu rekonstruieren. Der Peak bei der geringsten Bindungsenergie kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die beiden anderen Peaks können organischen Sauerstoffverbindungen (Carbonate, Alkohole, usw.) und/oder Hydroxiden zugeordnet werden.

7.1.9 Valenzbandspektrum

In Abbildung 7.10 sind das Valenzband ($E_B = -2$ eV bis 10 eV) und die kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien der drei untersuchten Proben dargestellt. Die verschiedenen Niveaus sind jeweils mit unterschiedlich farbigen Pfeilen markiert. Die drei Spektren sind auf die Intensität bei -2 eV und 10 eV normiert. An dem Auftreten der Ca 3s/p- bzw. der Sr 4s/p-Peaks kann man gut die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der beiden Probenspezies erkennen.

Ausserdem kann man erkennen, dass der Untergrund der Spektren bei den drei Proben deutlich unterschiedlich ausgeprägt ist. Die Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a) weist den kleinsten und die Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (b) den größten Untergrund auf. Der Untergrund der Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$ liegt dazwischen.

Das der Untergrund bei den Proben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unterschiedlich stark ausgeprägt ist, liegt daran, dass die Elemente, die nicht in beiden Proben vorhanden sind natürlich unterschiedliche Einflüsse auf den Untergrund besitzen.

Dafür, dass die Untergründe bei den Proben mit nominell gleicher chemischer Zusammensetzung voneinander abweichen gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass die Oberflächen unterschiedlich stark mit Kohlenstoff-Adsorbaten verunreinigt sind, s. Tab. 7.1. Dies würde erklären, warum die Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a) einen geringen Untergrund besitzt als die Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (b). Andere Faktoren, die die Stärke des Untergrundes beeinflussen, sind die Kristallinität der Probe und die Beschaffenheit der Bruchfläche. Allerdings ist es nicht möglich diese beiden Faktoren mit dem experimentellen Aufbau dieser Arbeit zu untersuchen. Daher ist es nicht möglich zu klären welcher dieser Faktoren die Ursache für die starke Abweichung der Untergründe voneinander ist.

Das Valenzband ($E_B = -2$ eV bis 10 eV) nach Subtraktion des SHIRLEY-Untergrundes ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Die Spektren wurden in drei Bereiche eingeteilt, in denen die Spektren der einzelnen Proben voneinander abweichen. Der Bereich A ist für die beiden Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ quasi identisch. Für die Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$ ist das XPS-Signal hier deutlich höher als bei den anderen beiden Proben. Dieser Bereich des Valenzbandes reagiert sensitiv auf den prozentualen Anteil des Erdkali-Elements [20]. Je größer dieser ist, desto weniger stark ausgeprägt ist dieser Bereich des Valenzbandes. Diese Aussage stimmt mit dem Ergebnis der Messung der drei untersuchten Proben überein, da die Intensität am Punkt A bei der Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$ größer ist als bei den anderen beiden Proben.

Im Bereich zwischen 2 eV bis 7 eV gibt es zwei markante Unterschiede. Der erste Unterschied ist, dass der Peak bei B, bei der Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a) um ungefähr 0,3 eV zu den Peaks der anderen beiden Proben verschoben ist. Der zweite Unterschied liegt darin, dass die Intensitäten der beiden Peaks bei B und bei C in diesem

Bereich für alle drei Proben deutlich verschieden sind. Der Bereich zwischen B und C reagiert sensitiv auf den Anteil des Sauerstoffes in der Probe und auf die Bindungsverhältnisse dieses Sauerstoffes [20]. Da die Sauerstoffanteile der einzelnen Proben kaum voneinander abweichen, s. Tab. 7.2, liegt es daran, dass die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffes in den drei Proben unterschiedlich sind, s. Abs. 7.1.8 .

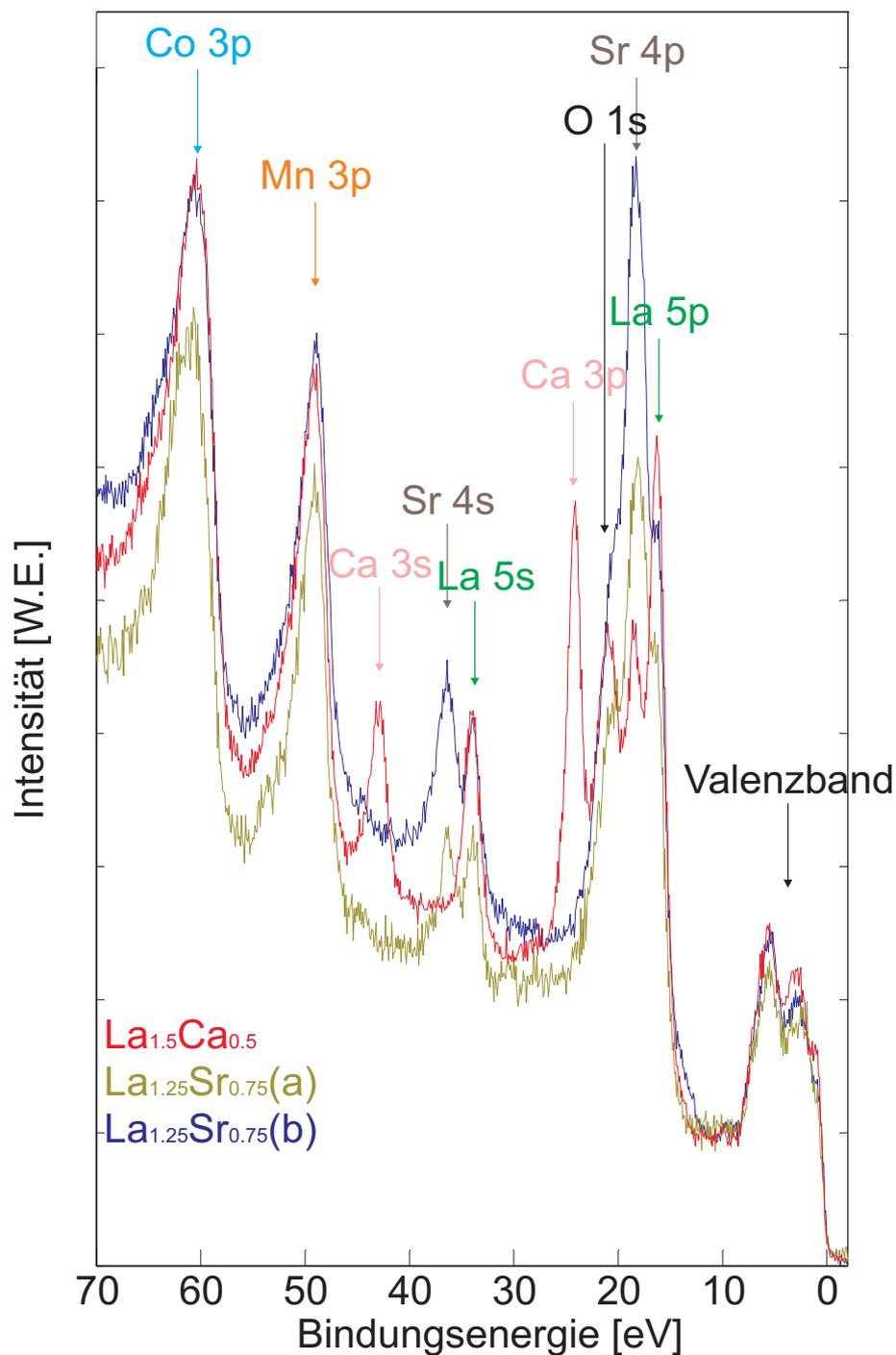


Abbildung 7.10: Darstellung des Valenzbandes und der kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien. Die jeweiligen Peaks sind ihren jeweiligen Elementen zugeordnet. Das Valenzband erstreckt sich von ≈ -2 eV bis 10 eV.

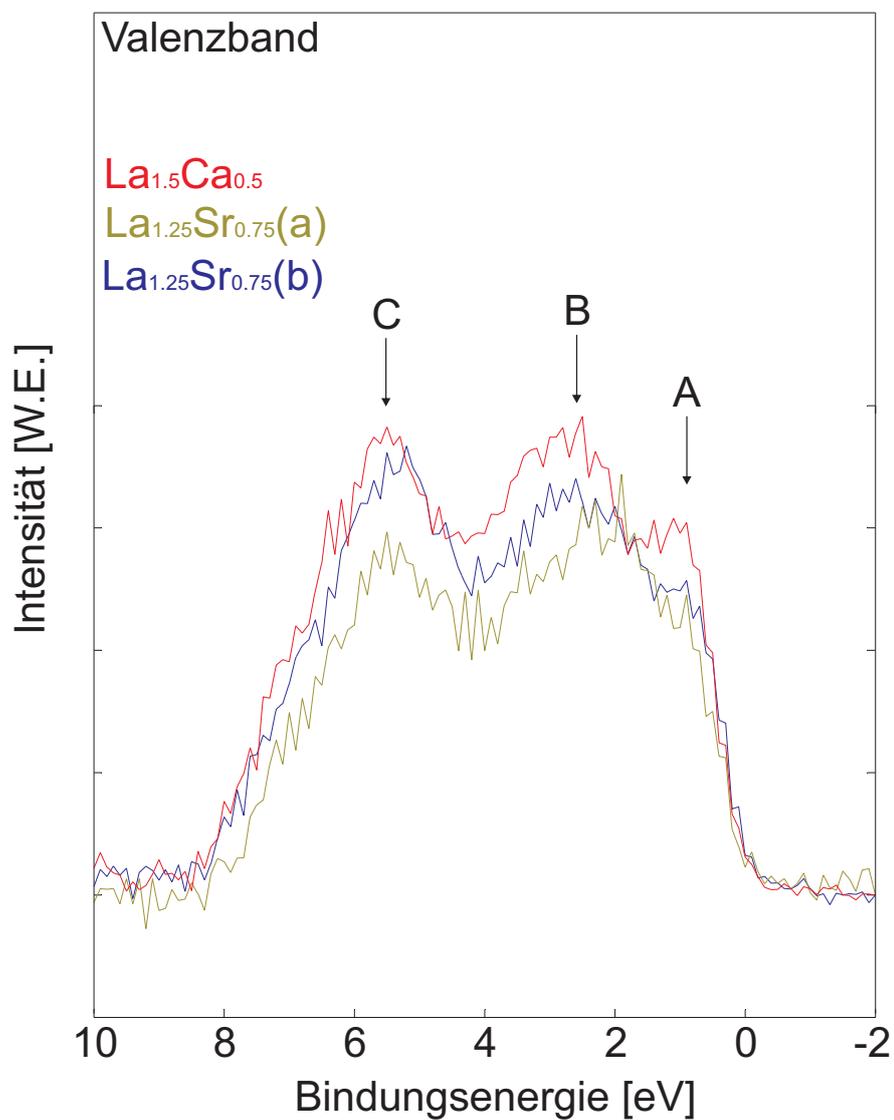


Abbildung 7.11: Darstellung des Valenzbandes der drei untersuchten Proben in dem Energiebereich von -2eV bis 10eV. Die Spektren wurden in drei Bereiche, A,B, und C, eingeteilt in denen die Spektren der einzelnen Proben voneinander abweichen.

7.1.10 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der Doppel-Perovskite

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die chemischen und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Elemente der Doppel-Perovskite untersucht und beschrieben. Diese Ergebnisse werden in diesem Kapitel noch einmal kurz zusammengetragen. Aus Abs. 7.1.1 geht hervor, dass die Einkristalle trotz des Brechens einen großen Anteil an Kohlenstoffadsorbaten auf der Oberfläche (bis zu 40 %) aufweisen. Betrachtet man diesen Anteil allerdings nicht, so stimmen die bestimmten und die nominellen chemischen Zusammensetzungen der Proben gut überein.

In Tab. 7.8 und Abb. 7.12 ist dargestellt in welchen (mittleren) Oxidationsstufen die einzelnen Elemente in den Verbindungen vorliegen.

Oxidationsstufe Z	La _{1,25} Sr _{0,75} (a)	La _{1,25} Sr _{0,75} (b)	La _{1,5} Ca _{0,5}
Lanthan	3+	3+	3+
Cobalt	2,69+	2,75+	2,95+
Mangan	3,54+	3,32+	3,72+
Sr	2+	2+	-
Ca	-	-	2+

Tabelle 7.8: Oxidationsstufen der Elemente der drei untersuchten Proben.

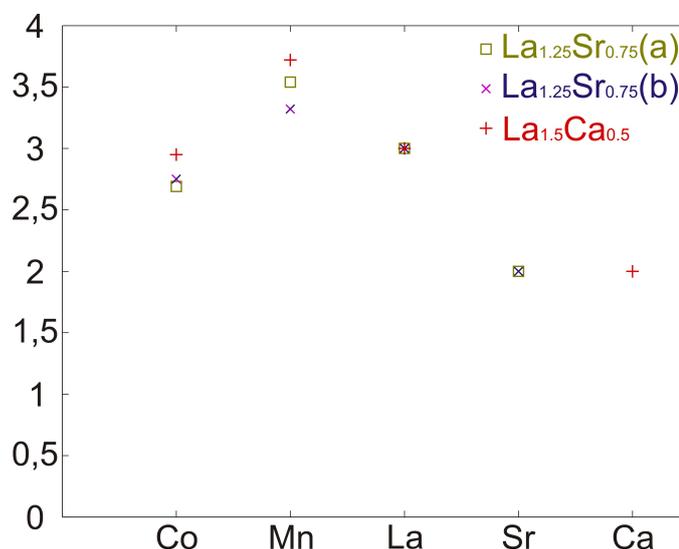


Abbildung 7.12: Oxidationsstufen der Elemente der drei untersuchten Proben.

Die Lanthan 3d-, Strontium 3d- und Calcium 2p-Spektren der drei untersuchten Proben deuteten jeweils daraufhin, dass diese Elemente in den Oxidationsstu-

fen vorliegen die man von ihnen erwarten würde ($Z(\text{La}) = 3+$, $Z(\text{Sr}) = 2+$ und $Z(\text{Ca}) = 2+$). Die Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$ weist, sowohl beim Cobalt mit $Z(\text{Co}) = 2,95+$, als auch beim Mangan mit $Z(\text{Mn}) = 3,72+$, die höchste Oxidationsstufe der drei Proben auf. Aufgrund der nominellen und der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung dieser Probe, s. Tab. 7.2, würde man allerdings erwarten, dass die beiden Übergangsmetalle in dieser Verbindung in der geringsten Oxidationsstufe vorliegen. Der Grund hierfür ist, dass der Anteil des zweiwertigen Erdalkali-Metalle in dieser Verbindung am geringsten und der Anteil des dreiwertigen Lanthans am größten ist. Betrachtet man allerdings das Sauerstoff 1s Spektrum, s. Abs. 7.1.8, so sieht man, dass bei dieser Verbindung der prozentuale Anteil des Sauerstoffs der metallisch gebunden ist ($Z(\text{O}) \approx 2-$) am größten und der Anteil des Sauerstoffs der als Hydroxid an der Oberfläche vorliegt ($Z(\text{O}) \leq 2-$) am geringsten ist. Daher ist die Ladung des Sauerstoffs, die kompensiert werden muss bei dieser Probe zumindest an der Oberfläche größer als bei den anderen Proben. Die Oxidationsstufen des Cobalts der beiden Proben $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{a})$ und $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{b})$ liegen bei $Z(\text{Co}) = 2,69$ und bei $Z(\text{Co}) = 2,75$ und weichen kaum voneinander ab. Die Oxidationsstufen des Mangans der beiden Proben liegen bei $Z(\text{Mn}) = 3,54$ (a) und bei $Z(\text{Mn}) = 3,32$ (b). Die Summe der Oxidationsstufen $Z(\text{Co}) + Z(\text{Mn})$ der Übergangsmetalle ist also bei der Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{a})$ mit $Z = 6,23+$ größer als bei der Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{b})$ mit $Z = 6,07+$. Auch dies lässt sich wiederum dadurch erklären, dass an der Oberfläche der Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{a})$ mehr metallisch gebundener Sauerstoff als bei der Probe $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{b})$ vorhanden ist. Ein weiterer Beleg dafür, dass die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffes in den Proben unterschiedlich sind, ist in den Abweichungen der Valenzbandspektren im Bereich von 2 eV - 7 eV zu finden 7.1.9.

In Tab. 7.9 wird die Gesamtoxidationsstufe der Metalle $Z_{\text{ges}} = Z(\text{Co}) + Z(\text{Mn}) + Z(\text{La}) + Z(\text{Sr})/Z(\text{Ca})$ mit der nominellen Gesamtoxidationsstufe der Metalle $Z_{\text{n,ges}}$ verglichen. Man kann erkennen, dass die prozentuale Abweichung bei den Proben nur zwischen 6,42 % und 1,42 % beträgt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Oxidationsstufen die für die Elemente bestimmt wurden, gut mit den in der Realität vorliegenden Oxidationsstufen übereinstimmen.

	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{a})$	$\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{b})$	$\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$
Gesamtoxidationsstufe Z_{ges}	11,48+	11,23+	12,17+
nom. Gesamtoxidationsstufe $Z_{\text{n,ges}}$	12	12	12
Abweichung in %	4,33	6,42	1,42

Tabelle 7.9: Vergleich der Gesamtoxidationsstufe der Metalle Z_{ges} mit der nominellen Gesamtoxidationsstufe der Metalle $Z_{\text{n,ges}}$.

7.2 HEUSLER-Legierungen

Bei den untersuchten HEUSLER-Legierungen handelt es sich jeweils um Einkristalle, die am „Institute of Metal Physics, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia“ hergestellt wurden. Um eine saubere Oberfläche zu erhalten, werden die Proben im Vorfeld der XPS-Untersuchungen im UHV gebrochen. Insgesamt wurden zwei Proben untersucht. Die Proben haben die Zusammensetzung Co_2CrAl bzw. $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$. Im Folgenden werden die charakteristischen Spektren der einzelnen Elemente der Proben dargestellt und ausgewertet.

7.2.1 Surveys und chemische Zusammensetzung

In Abbildung 7.13 sind die Surveys der beiden Proben nach dem Brechen dargestellt. Ausser den zu erwartenden Elementen Cobalt, Chrom, Aluminium und Eisen befinden sich zusätzlich Kohlenstoff und Sauerstoff auf den Proben. Diese Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen entstehen durch die Adsorption von Kohlenstoffverbindungen aus dem Restgas bzw. durch die Oxidation der Oberfläche durch das Restgas. Nach Abzug eines SHIRLEY-Untergrundes, wurden die relativen Anteile der einzelnen Elemente nach der im Abschnitt 3.7 vorgestellten Methode bestimmt, s. Tab. 7.10. Hierzu wurden die intensivitätsstärksten Signale, s. Abb. 7.13, verwendet.

Man kann erkennen das der prozentuale Anteil an Kohlenstoff- und Sauerstoff-Adsorbaten nach dem Brechen ziemlich groß ist und bei beiden untersuchten Proben der Anteil an Adsorbaten (Kohlenstoff, Sauerstoff) mehr als 50% beträgt. Die möglichen Ursachen hierfür sind die gleichen wie bei den Doppel-Perovskiten, s. Abs. 7.1.1. Da der Kohlenstoff sich als Adsorbat nur auf der Oberfläche befinden sollte, ergibt sich die eigentliche chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe ohne die Betrachtung dieses adsorbierten Kohlenstoffs.

	Co %	Cr %	Al %	Fe %	O %	C %
Co_2CrAl	20,25	9,67	17,39	-	18,67	34,03
$\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	8,76	2,93	15,68	1,74	17,67	53,23

Tabelle 7.10: Chemische Zusammensetzung der beiden untersuchten Proben

In Tabelle 7.11 ist die chemische Zusammensetzung ohne Betrachtung der Adsorbate dargestellt.

Die nominelle chemische Zusammensetzung der Probe Co_2CrAl ist: Co 50% Cr 25 % Al 25 %.

Die nominelle chemische Zusammensetzung der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ ist: Co 50% Cr 15 % Fe 10 % Al 25 %.

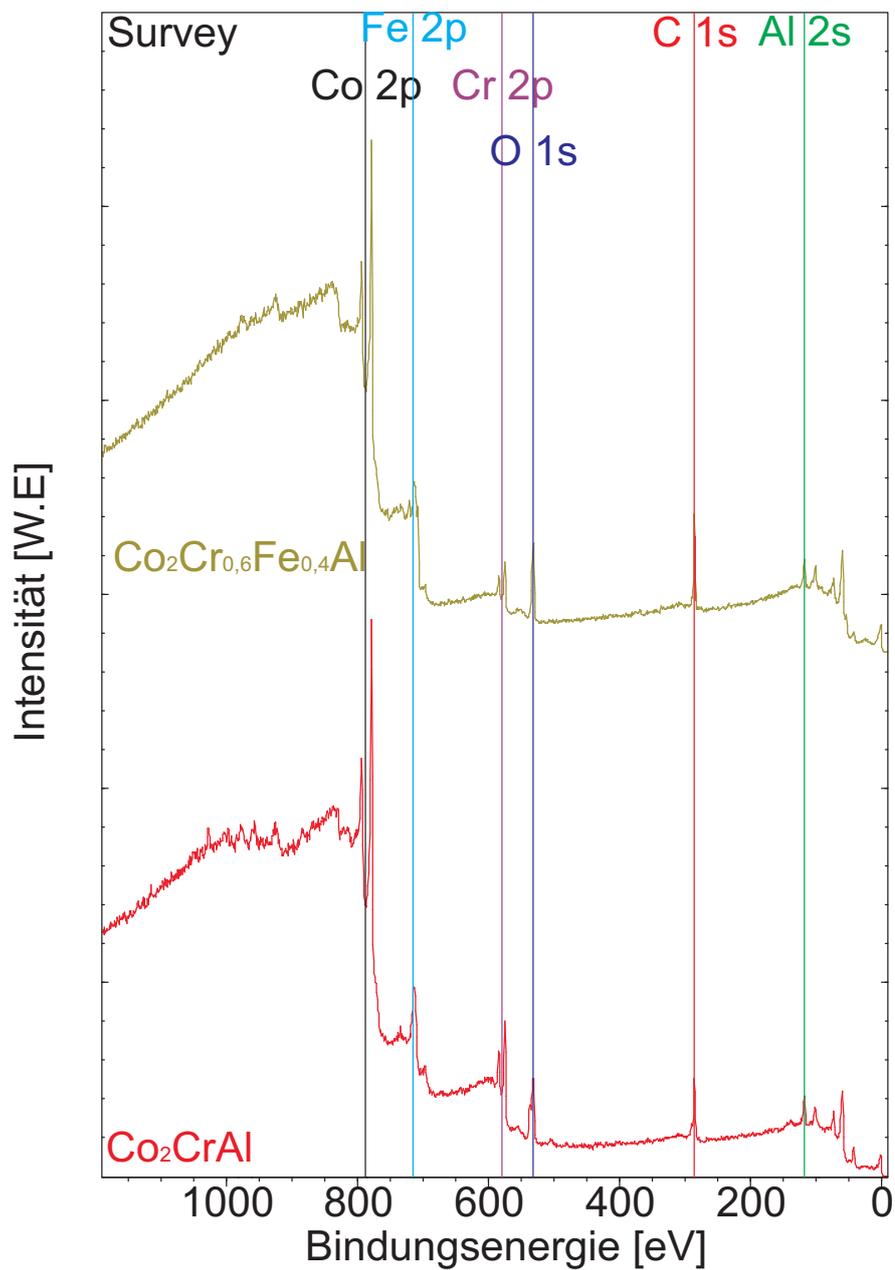


Abbildung 7.13: Surveys der drei Proben nach dem Brechen. Die intensitätstärksten Peaks der einzelnen Elemente sind mit unterschiedlich farbigen Linien markiert. Die Intensität wird in willkürlichen Einheiten (W.E.) angegeben.

Man sieht, dass die Anteile der einzelnen Elemente teilweise stark von den erwarteten Werten abweichen. Bei der Probe Co_2CrAl stimmt der Cobaltanteil mit 43 % gut mit dem erwarteten Wert von 40 % überein. Auch der Chromanteil stimmt mit 20% relativ gut mit den zu erwartenden 25 % überein. Der Aluminium-Anteil weicht allerdings mit 37 % um 12 % von den erwarteten 25 % ab.

Bei der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ weicht insbesondere der Aluminiumanteil mit 54 % stark von den erwarteten 25 % ab. Bei beiden untersuchten Proben fällt also auf, dass der Anteil an Aluminium wesentlich größer als erwartet ist. Da die Proben im Vorfeld zu den XPS-Untersuchungen gebrochen wurden, können z.B. Segregationseffekte ausgeschlossen werden und das Abweichen von der nominellen Stöchiometrie muss also durch den Herstellungsprozess bedingt sein.

	Co %	Cr %	Al %	Fe %
Co_2CrAl	43	20	37	-
$\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$	30	10	54	6

Tabelle 7.11: Chemische Zusammensetzung der beiden untersuchten Proben ohne Betrachtung der Adsorbate (Kohlenstoff, Sauerstoff)

7.2.2 Cobalt 2p Spektrum

In Abbildung 7.14(a) sind die Cobalt 2p-Spektren der beiden untersuchten Proben dargestellt. Neben dem $2p_{1/2}$ - und dem $2p_{3/2}$ -Peak ist ebenfalls der Co-LMM-AUGER- und ein Satelliten-Peak zu erkennen. In (b) sind die Spektren nach Abzug des Untergrundes dargestellt. Außerdem wurden die Spektren hier mit Co^0 - und Co^{2+} -Spektren rekonstruiert, s. Abs. 6.1. Wie man erkennen kann, ergibt sich die Oxidationsstufe Z der experimentellen Spektren mit dieser Methode zu $Z = 0$. Allerdings sind das Co^0 -Spektrum und die gemessenen Spektren nicht vollkommen identisch. Sowohl das Co^0 -Referenzspektrum, als auch die gemessenen Spektren weisen den gleichen Satelliten-Peak auf. Die Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und des $2p_{3/2}$ -Peaks stimmen ebenfalls überein. Die Abweichung der gemessenen Spektren zum Co^0 -Spektrum liegt im unterschiedlich stark ausgeprägten Untergrund. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich mit einer unterschiedlich stark ausgeprägten Kristallinität der Referenzprobe und der gemeinsamen Probe zu begründen. Trotz dieser Abweichung lässt sich sagen, dass die Übereinstimmung zwischen dem Co^0 -Spektrum und den gemessenen Spektren so groß ist, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Oxidationsstufe des Cobalt dennoch $Z \approx 0$ beträgt.

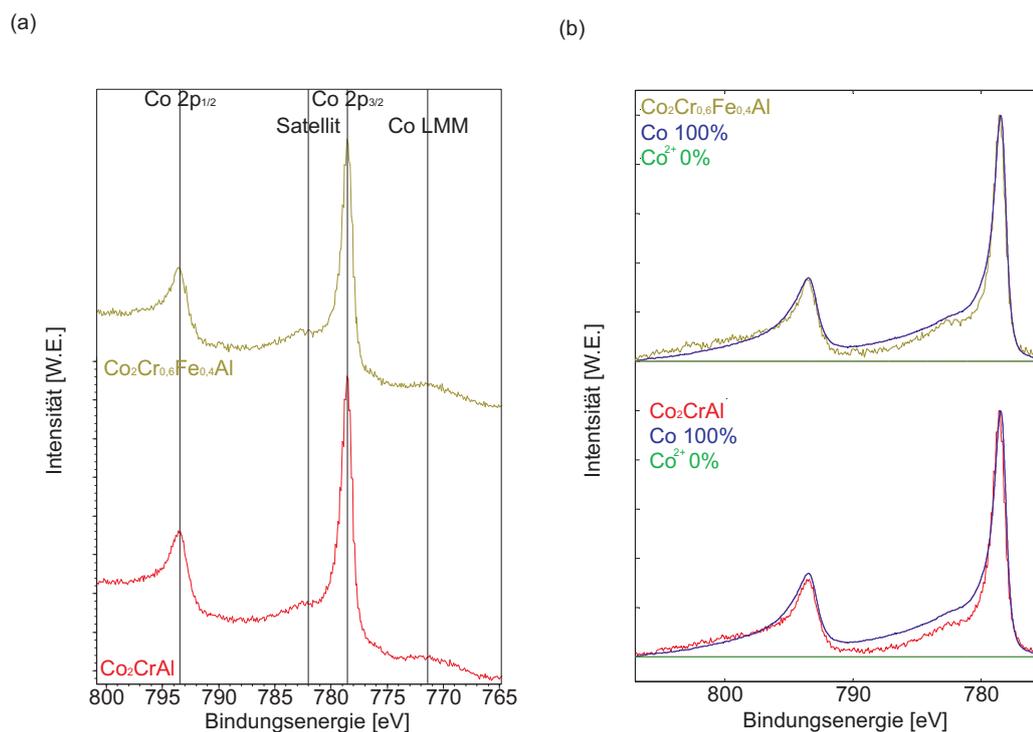


Abbildung 7.14: In (a) sind die Cobalt 2p-Spektren der beiden untersuchten HEUSLER-Legierungen dargestellt. Neben dem $2p_{1/2}$ - und der $2p_{3/2}$ -Peaks ist ebenfalls der Co-LMM-AUGER- und ein Satelliten-Peak zu erkennen. In (b) sind die Spektren nach Abzug des Untergrundes dargestellt. Ausserdem wurden die Spektren hier mit Co^0 - und Co^{2+} -Spektren rekonstruiert, s. Abs. 6.1.

7.2.3 Chrom 2p Spektrum

In Abbildung 7.15 sind die Chrom 2p Spektren der beiden untersuchten Proben dargestellt. Die Spektren wurden, nach Abzug eines „Shirley“-Untergrundes jeweils mit zwei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , angefitet, s. Tab. 7.12. Die Bindungsenergien E_B der beiden Funktionen, bei $E_B(F_1) \approx 583,7$ eV und $E_B(F_2) \approx 574,5$ eV, entsprechen jeweils den Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und dem $2p_{3/2}$ - „Peaks“ des Chroms in der Oxidationsstufe $Z = 0$ [18]. Auch der Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung stimmt mit $E_{SB} = 9,22$ eV gut mit dem Literaturwert für Chrom in der Oxidationsstufe $Z = 0$ von $E_{SB, Lit} = 9,20$ eV überein [18].

Aufgrund dieser Tatsachen kann davon ausgegangen werden, dass das Chrom in der HEUSLER-Legierung in der Oxidationsstufe $Z \approx 0$ vorkommt.

	Co ₂ CrAl	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al
$E_B(F_1)$ in eV	574,47	574,49
$E_B(F_2)$ in eV	583,69	583,71
ESB in eV	9,22	9,22

Tabelle 7.12: Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen F_1 und F_2 die benötigt werden um das Chrom 2p Spektrum, s. Abb. 7.19, anfiten zu können.

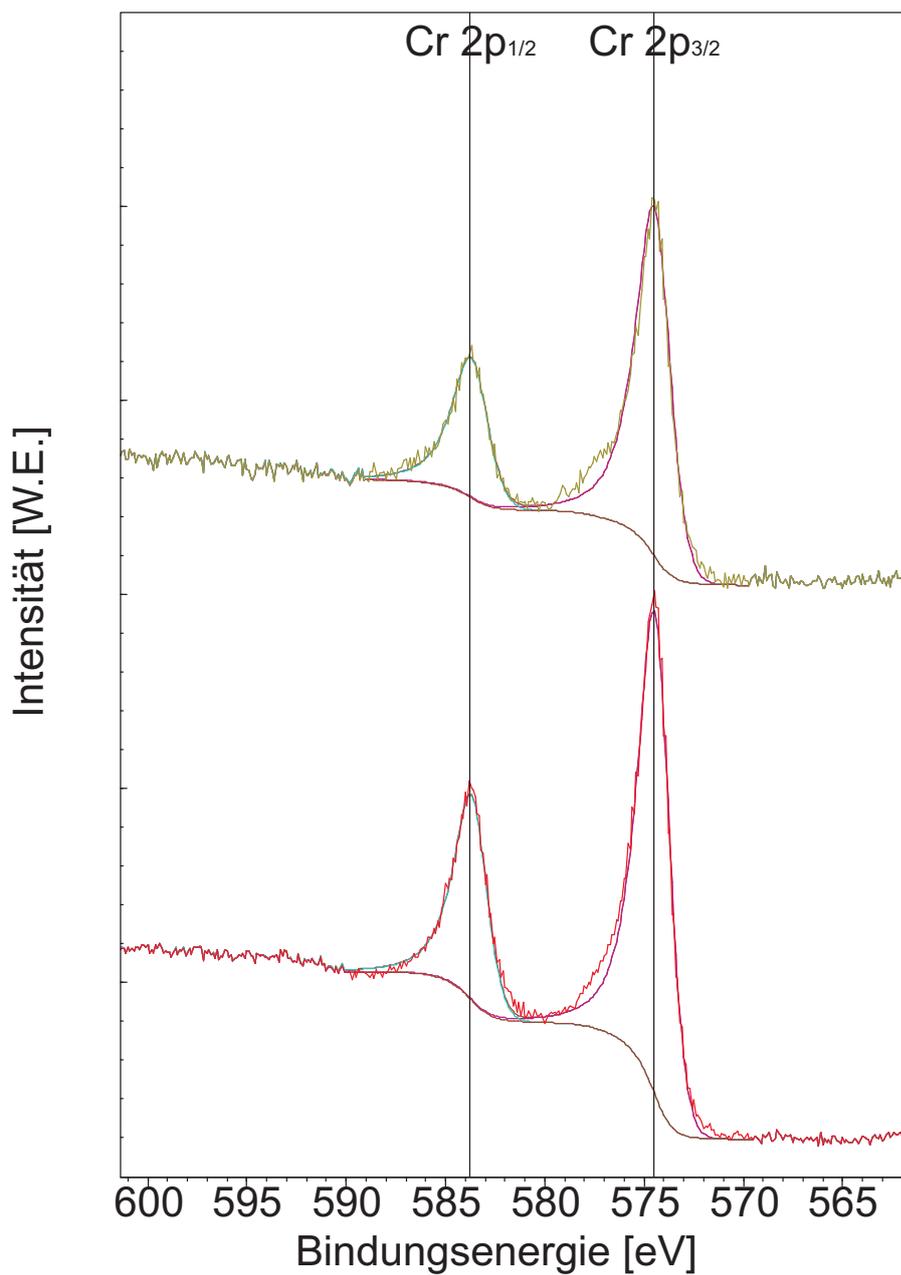


Abbildung 7.15: Darstellung des Chrom 2p „Peaks“. Insgesamt werden 2 Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um das Spektrum zu rekonstruieren. Die Bindungsenergien E_B der beiden Funktionen entsprechen jeweils den Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und dem $2p_{3/2}$ - „Peaks“ des Chroms in der Oxidationsstufe $Z = 0$.

7.2.4 Eisen Spektren

In Abbildung 7.16(a) ist das Eisen 2p-Spektrum der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ dargestellt. Neben dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak sind noch zwei weitere Peaks zu erkennen. Vorgelagert befindet sich der Chrom 2s-Peak. Der Co-LMM-AUGER-Peak befindet sich zwischen dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak und macht eine quantitative Auswertung des Eisen 2p Spektrums wie in Abs. 6.1 unmöglich. Allerdings lassen sich noch Aussagen anhand der Bindungsenergie E_B der Fe 2p-Signale machen. Die Bindungsenergie des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks befindet sich bei $E_B \approx 707$ eV und liegt somit im Bereich metallischen Eisens Fe^0 [18].

Zur quantitativen Auswertung des Eisen wird daher der Fe 3p-Peak genutzt, s. Abb. 7.16(b). Das Eisen 3p Spektrum ließ sich hier durch eine Pseudo-VOIGT-Funktion F annähern. Die Bindungsenergie dieser Funktion F beträgt $E_B = 52,9$ eV. Der Asymmetrieindex, s. Abs. 6.3, beträgt $\zeta = 0,1785$. Auch diese Werte stimmen gut mit den Werten für metallisches Eisen Fe^0 überein [21]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oxidationsstufe des Eisens $Z \approx 0$ entspricht.

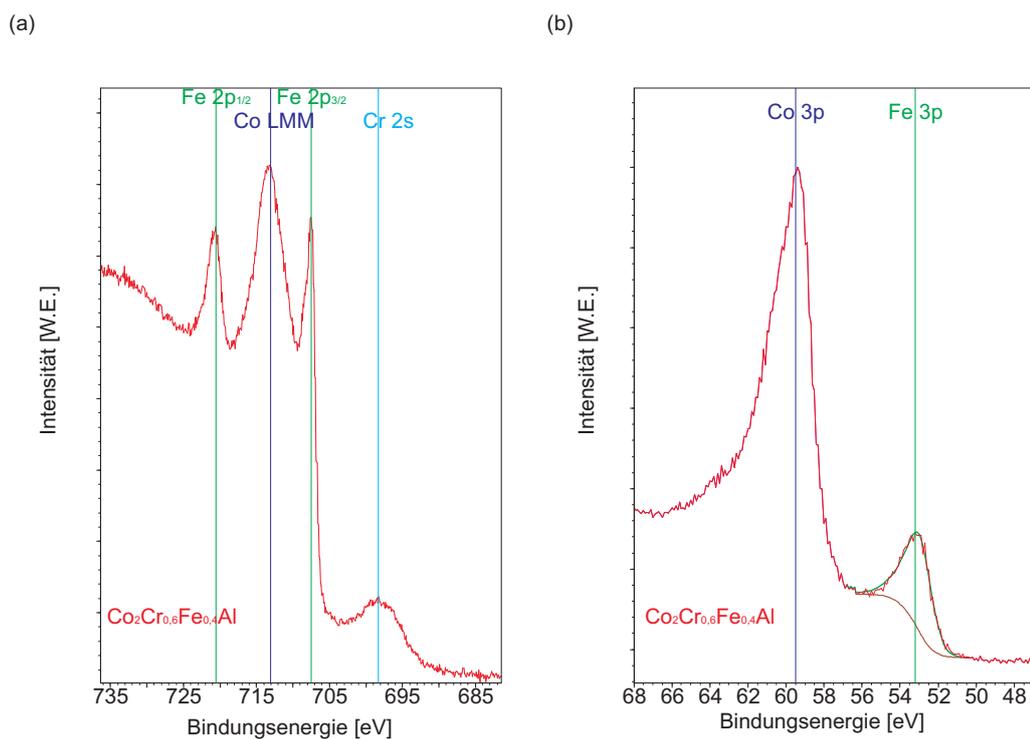


Abbildung 7.16: Darstellung des Eisen 2p Spektrums in (a). Neben dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak sind noch zwei weitere Peaks zu erkennen. Vorgelagert befindet sich der Chrom 2s-Peak. Der Co-LMM-AUGER-Peak befindet sich zwischen dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak und macht eine quantitative Auswertung des Eisen 2p Spektrums unmöglich. Darstellung des Eisen 3p und Cobalt 3p Spektrums in (b).

7.2.5 Aluminium 2p Spektrum

In Abbildung 7.17 sind die Aluminium 2p Spektren der beiden untersuchten Proben dargestellt. Nach Abzug des SHIRLEY-Untergrunds werden jeweils zwei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , benötigt, um die Spektren akkurat wiedergeben zu können. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SB} zwischen dem $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Peak ist so gering, dass sie i.A. nicht aufgelöst werden kann [18]. Die Bindungsenergien E_B der beiden Funktionen F_1 und F_2 können also Aluminium in verschiedenen Oxidationsstufen zugeordnet werden. Die Bindungsenergien $E_B(F_i)$ der Funktionen sind in Tabelle 7.13 dargestellt. Die Funktion F_1 bei $\approx 72,4$ eV entspricht Aluminium im Oxidationszustand $Z(F_1) \approx 0$ und die Funktion F_2 bei $\approx 74,5$ eV entspricht Aluminium im Oxidationszustand $Z(F_2) \approx 3$ [18]. Das Verhältnis der Flächen der einzelnen Funktionen $A(F_i)$ beträgt bei beiden Proben ungefähr 75:25. Aus diesem ergibt sich die mittlere Oxidationsstufe \bar{Z} , s. Tab. 7.13, zu:

$$\bar{Z} = \frac{\sum A(F_i) \cdot Z(F_i)}{\sum A(F_i)} \quad (7.1)$$

Die mittlere Oxidationsstufe des Aluminiums liegt bei beiden untersuchten Proben also bei $\bar{Z} \approx 0,7+$. Es ist somit das einzige Metall der HEUSLER-Legierung das einen Oxidationszustand $\neq 0$ besitzt. Die Ursache hierfür dürfte seine hohe Sauerstoffaffinität sein.

	Co ₂ CrAl	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al
$E_B(F_1)$ in eV	72,47	72,36
$E_B(F_2)$ in eV	74,57	74,41
Verhältnis $A(F_1):A(F_2)$	78:22	76:24
\bar{Z}	0,66+	0,72+

Tabelle 7.13: Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , die benötigt werden, um das Aluminium 2p Spektrum, s. Abb. 7.17, anfitzen zu können. Die Verhältnisse der Fläche der beiden Funktionen und die daraus resultierende mittleren Oxidationsstufe des Aluminiums sind ebenfalls dargestellt.

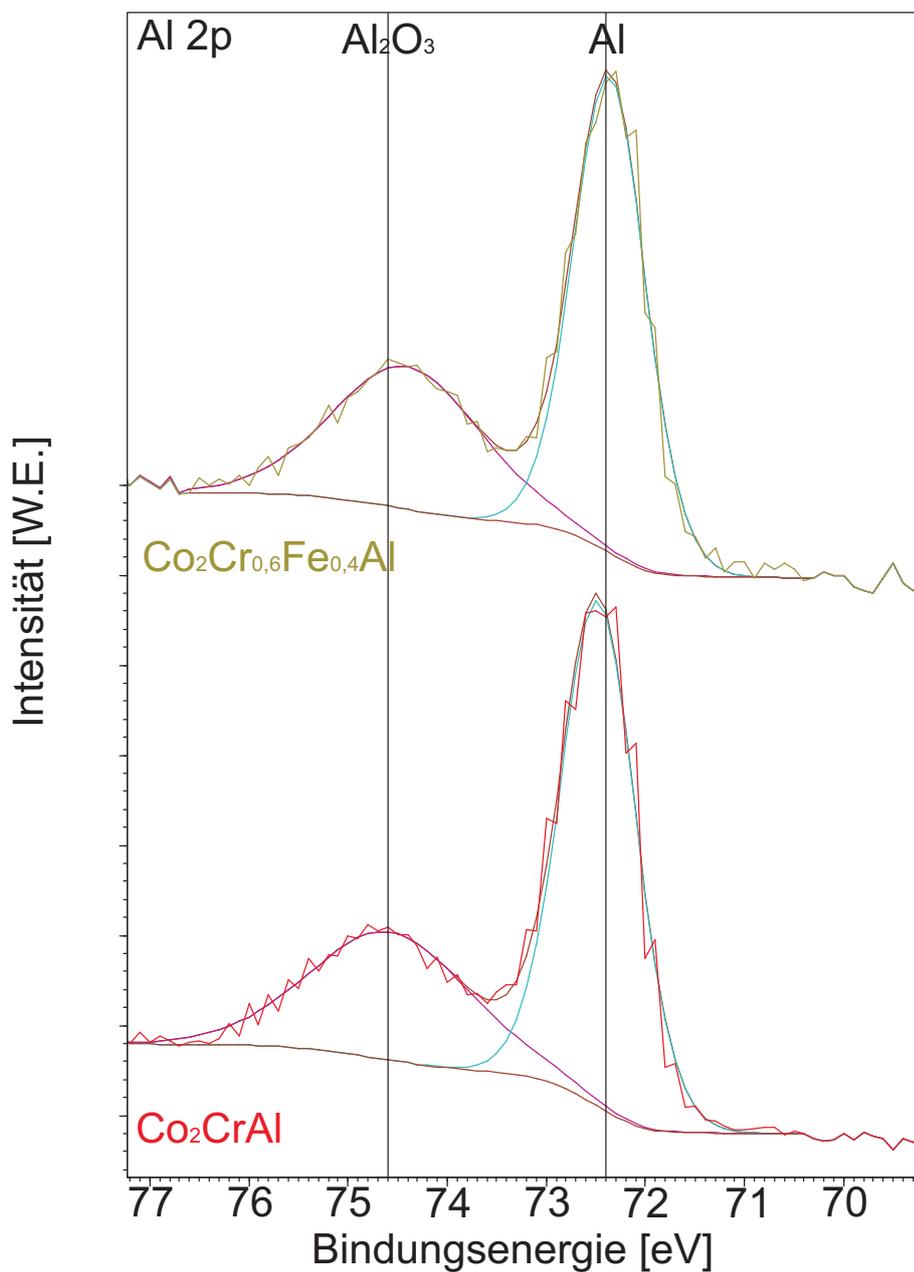


Abbildung 7.17: In dieser Abbildung sind die Aluminium 2p Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils 2 Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die „Peaks“ anfitten zu können. Diese beiden Funktionen entsprechen Aluminium in unterschiedlichen chemischen Umgebungen/Oxidationsstufen, genaueres siehe Text.

7.2.6 Kohlenstoff 1s Spektren

In Abbildung 7.18 sind die C 1s Spektren der beiden untersuchten Proben dargestellt. Zuerst wird ein SHIRLEY -Untergrund abgezogen. Anschließend werden die Peaks mit jeweils 2 Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , angefitet. Die Bindungsenergie $E_B(F_i)$ der Funktionen ist in Tabelle 7.14 dargestellt.

	Co ₂ CrAl	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al
$E_B(F_1)$ in eV	285,41	285,35
$E_B(F_2)$ in eV	289,88	289,40

Tabelle 7.14: Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , die benötigt werden um das Kohlenstoff 1s Spektrum, s. Abb. 7.18 anfiten zu können.

Nominell sollte die untersuchte Probe keinen Kohlenstoff aufweisen, daher kann davon ausgegangen werden, dass sich der Kohlenstoff als Adsorbat auf der Oberfläche befindet. Bei den Adsorbaten handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um organische Kohlenstoffverbindungen.

Die Funktion F_1 bei $E_B \approx 285,40$ eV kann hierbei Kohlenstoffatomen dieser organischen Verbindungen zugeordnet werden, in deren Nähe sich Atome mit schwachem induktiven Effekt befinden, s. Abs. 3.2. Das heißt, die nächsten Nachbarn dieser Kohlenstoffstoffatome sind entweder Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome [18]. Die Funktion F_2 bei $E_B \approx 289,00$ eV kann Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, in deren Nähe sich Atome befinden die einen starken negativen induktiven Effekt ausüben. Aus Abbildung 7.13 und Tabelle 7.10 ergibt sich, dass ein negativer induktiver Effekt hier nur durch Sauerstoffatome hervorgerufen werden kann. Es befinden sich neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen also noch Alkohole, Carbonate, Ether, Ester und ähnlich Verbindungen als Adsorbate an der Oberfläche.

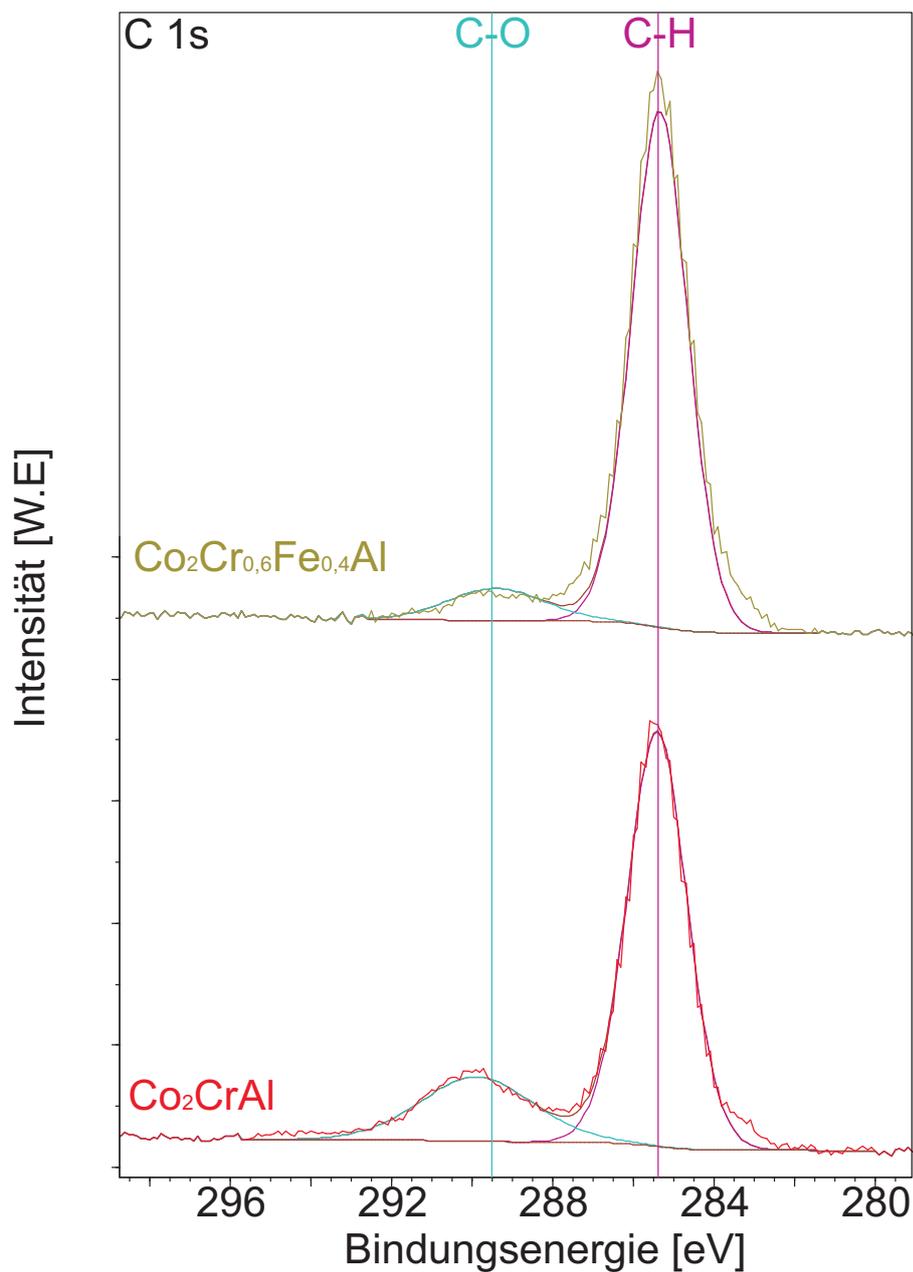


Abbildung 7.18: In dieser Abbildung sind die Kohlenstoff 1s Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils zwei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die „Peaks“ anfitten zu können. Diese beiden Funktionen entsprechen Kohlenstoffatomen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Ergebnisse siehe Tab. 7.14.

7.2.7 Sauerstoff 1s Spektrum

In Abbildung 7.19 sind die Sauerstoff 1s Spektren der beiden untersuchten Proben dargestellt. Nach Abzug des SHIRLEY-Untergrunds werden für die Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ zwei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , und für die Probe Co_2CrAl drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die Spektren anfitten zu können. Die Bindungsenergien $E(F_i)$ der Funktionen sind in Tabelle 7.15 dargestellt.

	Co_2CrAl	$\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$
$E_B(F_1)$ in eV	531,11	531,20
$E_B(F_2)$ in eV	532,57	533,01
$E_B(F_3)$ in eV	536,61	-

Tabelle 7.15: Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden um das Sauerstoff 1s Spektrum anfitten zu können, s. Abb. 7.19.

Die Funktionen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsenergien Sauerstoff in unterschiedlichen chemischen Umgebungen zugeordnet werden. Die Funktion F_1 bei der Bindungsenergie $E_B \approx 531$ eV kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden [18]. Da nur das Aluminium eine Oxidationsstufe $Z \geq 0$ aufweist, sollte es sich hierbei um den Sauerstoff handeln, der am Aluminium gebunden ist.

Die Funktion F_2 bei der Bindungsenergie $E_B \approx 533$ eV kann adsorbierten organischen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen mit C-O, C=O Bindungen zugeordnet werden [19].

Die Funktion F_3 bei der Bindungsenergie $E_B = 536,6$ eV wird nur bei der Probe Co_2CrAl benötigt um das Sauerstoff 1s Spektrum anzufitten. Mit 536,6 eV ist die Bindungsenergie hierbei größer als bei den meisten bekannten Sauerstoffverbindungen, deren Bindungsenergien zwischen 528 eV und 534 eV liegen [18]. Bei der Verbindung könnte es sich vielleicht um adsorbiertes Kohlenstoffdioxid handeln [22]. Allerdings ist es fraglich warum die Oberfläche einer der beiden Proben stark mit Kohlenstoffdioxid belegt sein sollte und die der anderen nicht.

In den XPS-Spektren tritt also Sauerstoff in verschiedenen chemischen Umgebungen auf, der den drei oben genannten Verbindungstypen zugeordnet werden kann.

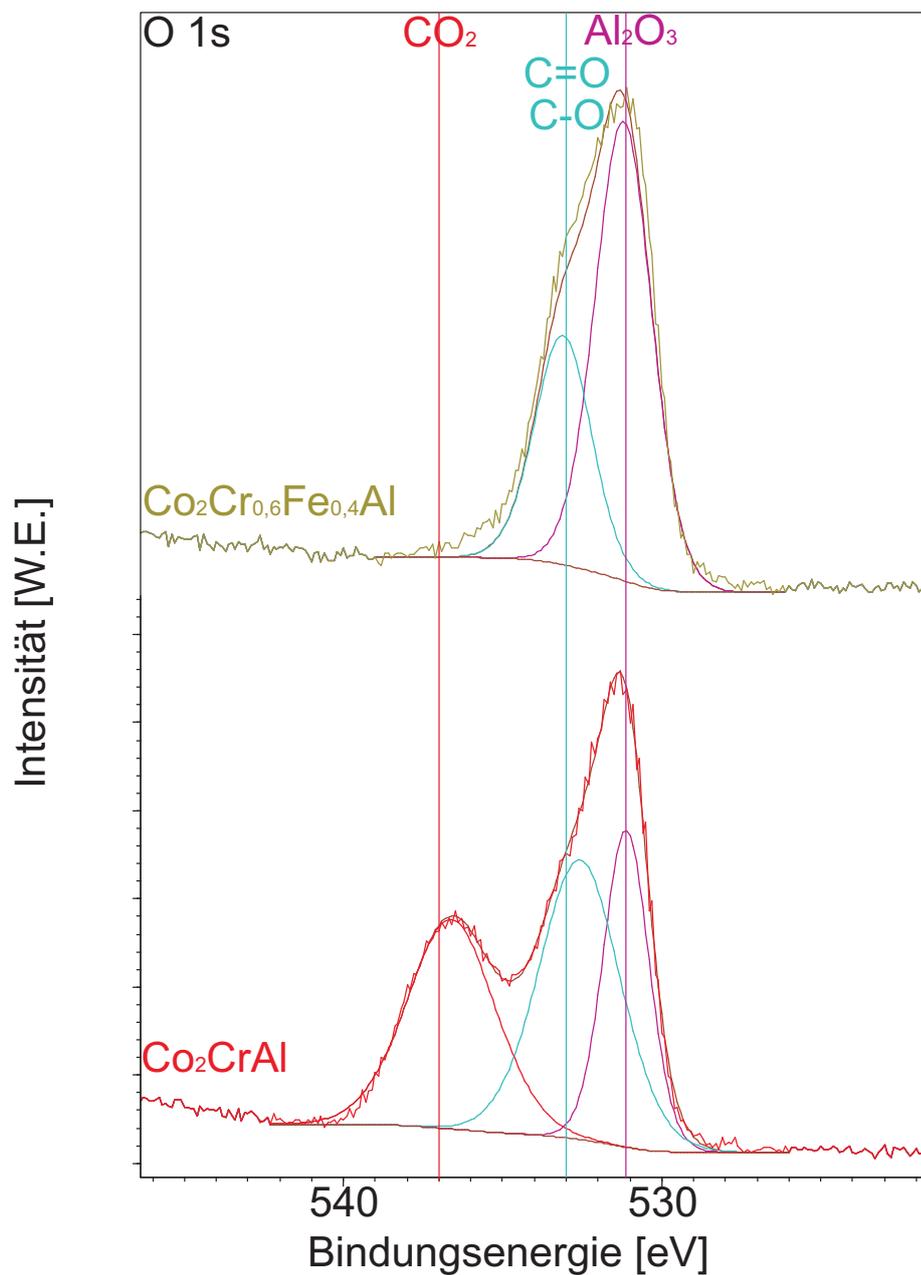


Abbildung 7.19: Darstellung des Sauerstoff 1s Peaks. Insgesamt werden zwei bzw drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt, um das Spektrum zu rekonstruieren. Der Peak bei der geringsten Bindungsenergie kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die beiden anderen Peaks können organischen Sauerstoffverbindungen (Carbonate, Alkohole, usw.) bzw. Kohlenstoffdioxid zugeordnet werden.

7.2.8 Valenzbandspektrum

In Abbildung 7.20 sind das Valenzband ($E_B = -2\text{ eV}$ bis 10 eV) und die kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien der drei untersuchten Proben dargestellt. Die verschiedenen Niveaus sind jeweils mit unterschiedlich farbigen Pfeilen markiert. Die beiden Spektren sind auf die Intensität bei -2 eV und 10 eV normiert. Die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Proben lässt sich unmittelbar durch das Auftreten des Eisen $3p$ -Peaks bei der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ und der unterschiedlich starken Ausprägung des Chrom $2p$ -Peaks erkennen.

Man kann ebenfalls erkennen, dass der Untergrund bei beiden untersuchten Proben ähnlich stark ausgeprägt ist. Daher sollten die Kristallinität beider Proben in etwa gleich stark ausgeprägt sein.

Bei $\approx 15\text{ eV}$ weichen die Spektren beider Proben stark voneinander ab, s. Abb. 7.20 (Satellit). Da schon anhand des Sauerstoff $1s$ Spektrums, s. Abs. 7.2.7, sichtbar geworden ist, dass sich der Sauerstoff in beiden Proben teilweise in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen befindet, ist es wahrscheinlich, dass diese Abweichung der Spektren auf die unterschiedliche Ausprägung des Sauerstoff $2s$ „Peaks“ zurückzuführen ist.

Das Valenzband ($E_B = -2\text{ eV}$ bis 10 eV) der beiden Proben nach Subtraktion des SHIRLEY-Untergrundes ist in Abbildung 7.21(a) dargestellt. Man kann erkennen, dass sich die Valenzbandspektren der beiden Proben größtenteils decken. Der augenfälligste Unterschied zwischen beiden Proben befindet sich zwischen 3 und 7 eV (schwarzer Pfeil). In diesem Bereich ist die Intensität der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ größer als die der Probe Co_2CrAl . In diesem Bereich liegen auch gerade die Unterschiede in den Zustandsdichten von Chrom und Eisen [9]. Der Unterschied im Valenzband ist daher wahrscheinlich einfach auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Proben zurückzuführen und nicht auf die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der Adsorbate (Sauerstoff).

In Abbildung 7.21 (b) ist das Valenzbandspektrum der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ mit einem Referenzspektrum der nominell selben chemischen Zusammensetzung aus [9] verglichen. Das Referenzspektrum wurde allerdings nicht mit $\text{Al } k_\alpha$ -, sondern mit $\text{Mg } k_\alpha$ -Strahlung gemessen, daher weichen die Wirkungsquerschnitte der Niveaus im Valenzband bei beiden Spektren leicht voneinander ab. Trotz dieser differierenden Wirkungsquerschnitte sind sich die beiden Spektren ähnlich. Sie besitzen ein gemeinsames Maximum und einen ähnlichen Verlauf. Der augenfälligste Unterschied besteht darin, dass das Referenzspektrum eine größere Halbwertsbreite besitzt. Mögliche Ursachen hierfür sind,

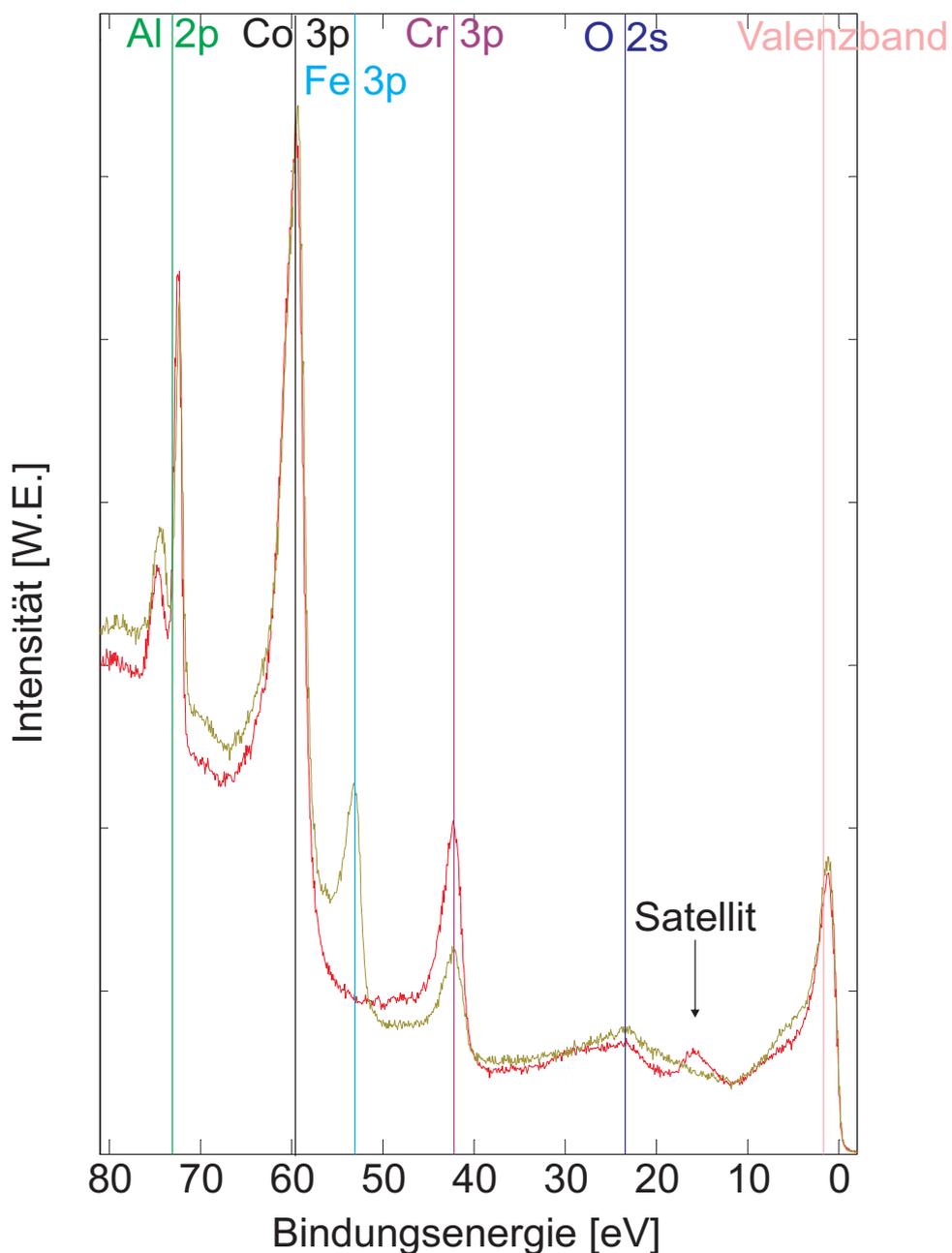


Abbildung 7.20: Darstellung des Valenzbandes und der kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien. Die jeweiligen Peaks sind ihren jeweiligen Elementen zugeordnet. Das Valenzband erstreckt sich von $E_B \approx -2$ eV bis 10 eV. Es ist ein Satellit-Peak zu erkennen (schwarzer Pfeil) der seinen Ursprung wahrscheinlich in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen des Sauerstoffs in beiden Proben hat.

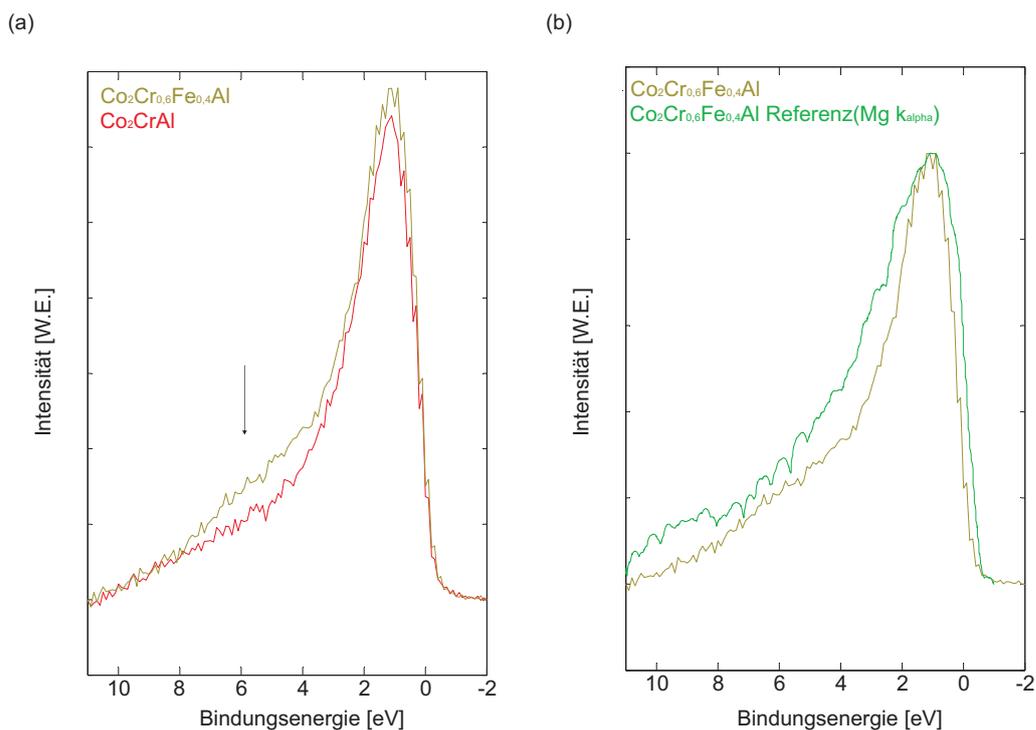


Abbildung 7.21: (a) Darstellung des Valenzbandes der beiden untersuchten Proben in dem Energiebereich von -2 eV bis 10 eV. Der augenfälligste Unterschied zwischen den beiden Proben befindet sich zwischen 4 und 8 eV (schwarzer Pfeil). (b) Vergleich des Valenzbandes der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ und einer Referenzprobe der selben chemischen Zusammensetzung. Die Referenzprobe wurde allerdings nicht mit Al k_{α} -, sondern mit Mg k_{α} -Strahlung gemessen. Die Referenzprobe wurde aus [9] übernommen.

7.2.9 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der HEUSLER-Legierungen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die chemischen und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Elemente der HEUSLER-Legierungen untersucht und beschrieben. Diese Ergebnisse werden in diesem Kapitel noch einmal kurz zusammengetragen. Aus Abs. 7.2 geht hervor, dass die Einkristalle trotz des Brechens einen großen Anteil an Kohlenstoffadsorbaten auf der Oberfläche (bis zu 50 %) aufweisen. Betrachtet man diesen Anteil allerdings nicht, so stimmen die bestimmte und die nominelle chemische Zusammensetzung relativ gut überein. Bei beiden Proben fällt allerdings auf, dass der prozentuale Aluminium-Anteil um mehr als 12 % von dem erwarteten Wert abweicht. Diese Abweichung lässt sich eigentlich nur dadurch erklären, dass schon beim Herstellungsprozess der Einkristalle zu viel Aluminium in die Proben gelangt ist.

Oxidationsstufe Z	Co ₂ CrAl	Co ₂ Cr _{0,6} Fe _{0,4} Al
Co	0	0
Cr	0	0
Al	0,66+	0,72+
Fe	-	0

Tabelle 7.16: Oxidationsstufen der Elemente der beiden untersuchten Proben.

In Tab. 7.16 ist dargestellt in welchen (mittleren) Oxidationsstufen die einzelnen Elemente in den Verbindungen vorliegen. Die Eisen 2p- und 3d-, Cobalt 2p- und Chrom 2p-Spektren der beiden untersuchten Proben zeigen, dass diese Elemente in der Oxidationsstufe $Z \approx 0$ auftreten, so wie man es bei einer intermetallischen Verbindungen erwarten würde. Nur Aluminium liegt bei beiden Proben in der Oxidationsstufe $\approx 0,7+$ vor. Ob das Aluminium schon bei der Herstellung der Einkristalle oxidiert ist/war oder nach dem Brechen, aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität, selektiv nur das Aluminium oxidiert, kann nicht abschließend geklärt werden. Wahrscheinlich tragen beide Faktoren zur selektiven Oxidation des Aluminiums bei.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Materialklassen von halbmimetallischen Übergangsmetall-Verbindungen (Doppel-Perovskite, HEUSLER-Legierungen) mit Hilfe von röntgenspektroskopischen Methoden (XPS) untersucht. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Proben wurden bestimmt und jeweils innerhalb der beiden Materialklassen miteinander verglichen.

Bei den HEUSLER-Legierungen ergab sich, dass der Aluminium-Anteil an der Probenzusammensetzung für beide untersuchten Proben zu hoch war. Ausserdem ergab sich, dass das Aluminium als einziges Element der HEUSLER-Legierungen eine Oxidationsstufe $Z > 0$ besitzt. Ob die Oxidation des Aluminiums schon im Rahmen der Präparation der Proben stattgefunden hat oder ob das Aluminium nach dem Brechen selektiv oxidiert wird, kann nicht abschließend geklärt werden. Hier empfiehlt es sich die Präparationsbedingungen insbesondere hinsichtlich des Aluminiums zu überprüfen bzw. überprüfen zu lassen.

Bei den Doppel-Perovskiten stimmten die chemischen Zusammensetzungen jeweils gut mit den erwarteten Werten überein. Es zeigte sich, dass die Seltenerd- und Erdalkali-Elemente jeweils in den Oxidationsstufen Z vorlagen die man für sie erwartet hätte ($Z(\text{Sr}) = Z(\text{Ca}) = 2+$, $Z(\text{La}) = 3+$). Bei den Übergangsmetallen Cobalt und Mangan ergaben sich Oxidationsstufen $Z(\text{Co})$ von $\approx 2,7+$ bis $2,95+$ und $Z(\text{Mn})$ von $\approx 3,3+$ bis $3,7+$. Die Gesamtoxidationsstufen der Metalle $Z_{\text{ges}} \approx 11,2+$ bis $12,2+$ stimmten damit gut mit dem erwarteten Wert von $12+$ überein.

Um die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Doppel-Perovskite und der HEUSLER-Legierungen noch besser verstehen zu können, müssten systematisch weitere Proben der gleichen Materialklassen aber leicht abweichender chemischer Zusammensetzung untersucht werden. Bei den HEUSLER-Legierungen müssten Proben der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$, mit $0 \leq x \leq 1$, und bei den Doppel-Perovskiten Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x/\text{Ca}_x\text{CoMnO}_6$, mit $0 \leq x \leq 2$, untersucht werden. Desweiteren sollten neben den elektronischen, auch die magnetischen Eigenschaften der beiden Materialklassen untersucht und mit den elektronischen Eigenschaften verglichen werden.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Wollschläger und Herrn Dr. K. Küpper bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben haben meine Masterarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ausserdem möchte ich mich bei Dipl.-Phys. Anna Buhling und B.Sc. Kamil Balinski für die Hilfe beim Messen der Proben bedanken.

Weitererhin möchte ich mich bei M.Sc. Olga Schuckmann, Dipl.-Phys. Henrik Wilkens und Dipl.-Phys. Christian Otte für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Ich möchte mich aber auch generell bei der kompletten Arbeitsgruppe für das nette Arbeitsklima und die zahlreichen inner- und außeruniversitären Aktivitäten bedanken.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner Mutter, meinem Vater und meinem Stiefvater, die mich bei meinem Studium und sonst auch bei Allem in meinem Leben unterstützt haben. Ohne euch wäre der Abschluss meines Studiums niemals möglich gewesen. Vielen, vielen Dank!!!

Literatur

- [1] Zimmermann, B.: *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*, Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [2] Schneider, B.: *Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur ausgewählter oxidischer und sulfidischer Materialien mittels Photoelektronen- und Röntgenspektroskopie*, Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2001.
- [3] Tobergte, H.: *Photoelektronenspektroskopie an Praseodymiumoxidschichten auf Si(111)*, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [4] Seah, M.P.: *The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS: A Review*, Surface and Interface Analysis, Vol. 2, No. 6, 1980.
- [5] Tougaard, S.; Jorgensen, B.: *Inelastic Background Intensities in XPS Spectra*, Surface Science 143 (1984) 482-494.
- [6] Roosendaal, S.J.; et al.: *The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂*, Surface Science 442 (1999) 329-337.
- [7] Schuckmann, O.: *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten*, Masterarbeit, Universität Osnabrück, 2012.
- [8] Casa Software Ltd. Casa XPS User's Manual.
- [9] Wurmehl, S.; et al.: *Electronic structure and spectroscopy of the quaternary Heusler alloy Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 803-815.
- [10] Elmers, H.J.; et al.: *Element-specific magnetic moments from core-absorption magnetic circular dichroism of the doped Heusler alloy Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al*, Physical Review B67, 104412 (2003).
- [11] Joy, P. A.; Kholam, Y. B.; Date, S. K.: *Spin states of Mn and Co in LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃*, Phys. Rev. B 62, 8608-8610 (2000).
- [12] Lan, X.; Kong, S.; Zhang, W.Y.: *Theoretical study on the electronic and magnetic properties of double perovskite La_{2-x}Sr_xMnCoO₆ (x = 0, 1, 2)*, Eur. Phys. J. B 84, 357-364 (2011).

- [13] Demeter, M.-C.: *Spectroscopic study of transition metal compounds*, Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2001.
- [14] Galakhov, V.R.; et al.: *Electronic structure of LiMnO₂: X-ray emission and photoelectron spectra and band structure calculations*, Eur. Phys. J. B 14, 281-286 (2000).
- [15] Van Leck, J. N.: *On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals*, Phys. Rev. 45, 405 (1934).
- [16] Bayreuther, E.; et al.: *XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content*, Phys. Rev. B 73, 155425 (2006)
- [17] Vasquez, R.P.: *X-ray photoemission measurements of La_{1-x}Ca_xCoO₃ (x = 0, 0.5)*, Physical Review B Volume 54, Number 21 (1996)
- [18] Moulder, J.F.; et al.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronic Inc., ISBN 0-9648124-1-X
- [19] Lopez, G.P.; et al.: *XPS O 1s Binding Energies for Polymers Containing Hydroxyl, Ether, Ketone and Ester Groups*, Surface and Interface Analysis, VOL. 17, 267-272 (1991)
- [20] Saitoh, T.; Mizokawa, T.; Fujimori, A.: *Electronic structure and magnetic states in La_{1-x}Sr_xCoO₃ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy*, Physical Review B, Volume 56, Number 3, 15 July 1997-I
- [21] Timmer, F.: *XPS-Untersuchungen von epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001)*, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [22] Rodriguez, J.A.; Clendening, W.D.; Campbell, C.T. : *Adsorption of CO and CO₂ on Clean and Cesium-Covered Cu(110)*, Journal of Physical Chemistry, 1989, 93, 5238-5248
- [23] Licci, F.; et al.: *Low-Temperature Synthesis and Properties of LaMnO_{3±d} and La_{0.67}R_{0.33}MnO_{3±d} (R = Ca, Sr, Ba) from Citrate Precursors*, Journal of the American Ceramic Society J, 86 [3] 413-19 (2003)
- [24] Ramirez, A.P.: *Colossal magnetoresistance* Journal of Physics: Condensed Matter, 9 (1997) 8171-8199

- [25] Wolf, S.A.; et. al.: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science 16, November 2001: Vol. 294, no. 5546 pp. 1488-1495

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des photoelektrischen Effektes anhand des Energieniveauschemas von Aluminium. Als Referenzpunkt für die Bindungsenergie der einzelnen Energieniveaus wird, wie in der Festkörperphysik üblich, die FERMI-Energie gewählt. Die Summe aus kinetischer Energie E_{kin} , Bindungsenergie E_{B} und Austrittsarbeit Φ entspricht der Anregungsenergie $h\nu$. Modifiziert entnommen aus [1].	3
2.2	Schematische Darstellung eines XPS Aufbaus. Eine Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung. Diese Röntgenstrahlen setzen Elektronen im Festkörper frei. Diese verlassen den Festkörper und werden mittels eines Analysators nach ihrer kinetischen Energie aufgeteilt und mit einem Detektor nachgewiesen. Entnommen aus [7].	4
2.3	Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.	5
3.1	Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum des Trifluorethylesters.	8
3.2	Universelle Kurve der Ausdringtiefe von Elektronen aus Metallen.	10
3.3	Darstellung der Variablen aus Gleichung 3.5. Verändert übernommen aus [8].	11
3.4	Schematische Darstellung des Charge-Transfer-Prozesses. Genauere Erklärung in Abschnitt 3.6. Entnommen aus [7].	14
3.5	Schematische Darstellung der Geometrie des Aufbaus der XPS-Messung	15
4.1	Schematische Darstellung der Kristallstruktur einer HEUSLER-Legierung der Form X_2YZ . Entnommen aus [10].	16
4.2	Schematische Darstellung der Kristallstruktur der Doppelperovskitstruktur der Form $A_2B'B''C_6$. Verändert übernommen aus	17
4.3	Kristallstruktur des Doppel-Perovskits das in dieser Arbeit untersucht wurde. C1,C2 bzw. M1,M2 sind hierbei die Positionen des Cobalt bzw. Mangan. Die Positionen C1,C2 bzw. M1,M2 sind hierbei nicht mehr äquivalent. Entnommen aus [12].	18
5.1	Schematische Darstellung der Escakammer. Verändert übernommen aus [13].	19
5.2	Ultrahochvakuumkammer	19
5.3	Darstellung der Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpenarten.	20

6.1	Cobalt 2p-Peak der Referenzproben (a) und Cobalt 2p-Peak eines Doppel-Perovskits der nominellen Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6$ (b). Die Peaks $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ und ihre Charge-Transfer-Satelliten sind jeweils durch unterschiedlich farbige Pfeile gekennzeichnet. Man kann erkennen, dass der Chemical Shift ΔE zwischen den unterschiedlichen Ionen Spezies [Co^{2+} , Co^{3+} und $\text{Co}^{3,4+}$] relativ gering ist. Der Hauptunterschied besteht in der Position der CT-Satelliten.	22
6.2	Referenzspektren aus Abbildung 6.1 (a) angefitet an das Spektrum in (b) nach Abzug eines linearen Untergrundes. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und gefitetem Spektrum gegeben.	23
6.3	In dieser Abbildung ist das Mangan 3s-Spektrum einer Probe der Zusammensetzung $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoMnO}_6$ dargestellt. Die Aufspaltung des Niveaus ist gut zu erkennen.	24
6.4	Der Betrag des Gesamteigendrehimpulses S als Funktion der Anzahl der 3d-Elektronen.	25
6.5	Darstellung der 3d Schale mit der Elektronenkonfiguration $3d^5 \equiv [\text{Mn}^{2+}]$ unter dem Einfluss eines oktaedrischen Kristallfeldes. Die fünf entarteten 3d Orbitale spalten in drei entartete t_{2g} - und zwei entartete e_g -Orbitale auf. Oben ist der High-Spin-Zustand (HS) und unten der Low-Spin-Zustand (LS) dargestellt. Für den HS-Zustand ist der Gesamteigendrehimpuls $S = 5/2$ und für den LS-Zustand ist $S = 1/2$	26
7.1	Surveys der drei Proben nach dem Brechen. Die intensitätstärksten Peaks der einzelnen Elemente sind mit unterschiedlich farbigen Linien markiert. Die Intensität wird in willkürlichen Einheiten (W.E.) angegeben.	31
7.2	In dieser Abbildung ist das Lanthan 3d Spektrum dargestellt. Sowohl der $3d_{3/2}$ -, als auch der $3d_{5/2}$ -Peak sind aufgespalten. Diese Aufspaltung beruht auf dem Charge-Transfer(CT)-Prozess, s. Abs. 3.6.	33
7.3	Darstellung der Strontium 3d Spektren der Proben $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (a) und $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}$ (b). Die Bindungsenergien des $3d_{3/2}$ - und des $3d_{5/2}$ -Peaks liegen bei $E_B \approx 133,6$ eV und $131,8$ eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} \approx 1,8$ eV.	35
7.4	Darstellung des Ca 2p Spektrums der Probe $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoMnO}_6$. Die Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und des $2p_{3/2}$ -Peaks betragen E_B $349,75$ eV und $346,22$ eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich damit zu $E_{SB} = 3,52$ eV.	37

7.5	Darstellung der Co 2p-Spektren der drei untersuchten Proben. Außer den $2p_{1/2}$ - und den $2p_{3/2}$ -Peaks sind noch Charge-Transfer-Satelliten (schwarze Pfeile) zu sehen. Vorgelagert befindet sich bei allen Spektren ein Co LMM AUGER-Peak.	39
7.6	Darstellung der Spektren aus Abb. 7.5 nach Abzug eines linearen Untergrundes und anfitten der Referenzproben. Neben den experimentellen und den gefitteten Daten sind die Anteil der Oxidationsstufen x, y, z angegeben. Die Ergebnisse sind nochmal in Tabelle 7.4 dargestellt.	40
7.7	In dieser Abbildung sind die Mangan 3s-Spektren der drei untersuchten Proben dargestellt. Die Aufspaltung des 3s-Peaks ist jeweils deutlich zu erkennen. In Tabelle 7.5 sind die Energiewerte der Aufspaltung $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$ und die damit einhergehenden Oxidationsstufe Z gezeigt.	42
7.8	In dieser Abbildung sind die Kohlenstoff 1s-Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die Peaks anfitten zu können. Diese drei Funktionen entsprechen Kohlenstoffatomen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, genaueres siehe Text.	44
7.9	Darstellung des Sauerstoff 1s Peaks. Insgesamt werden jeweils drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt, um das Spektrum zu rekonstruieren. Der Peak bei der geringsten Bindungsenergie kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die beiden anderen Peaks können organischen Sauerstoffverbindungen (Carbonate, Alkohole, usw.) und/oder Hydroxiden zugeordnet werden.	47
7.10	Darstellung des Valenzbandes und der kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien. Die jeweiligen Peaks sind ihren jeweiligen Elementen zugeordnet. Das Valenzband erstreckt sich von ≈ -2 eV bis 10 eV.	50
7.11	Darstellung des Valenzbandes der drei untersuchten Proben in dem Energiebereich von -2eV bis 10eV. Die Spektren wurden in drei Bereiche, A,B, und C, eingeteilt in denen die Spektren der einzelnen Proben voneinander abweichen.	51
7.12	Oxidationsstufen der Elemente der drei untersuchten Proben.	52
7.13	Surveys der drei Proben nach dem Brechen. Die intensitätstärksten Peaks der einzelnen Elemente sind mit unterschiedlich farbigen Linien markiert. Die Intensität wird in willkürlichen Einheiten (W.E.) angegeben.	55

- 7.14 In (a) sind die Cobalt 2p-Spektren der beiden untersuchten HEUSLER-Legierungen dargestellt. Neben dem $2p_{1/2}$ - und der $2p_{3/2}$ -Peaks ist ebenfalls der Co-LMM-AUGER- und ein Satelliten-Peak zu erkennen. In (b) sind die Spektren nach Abzug des Untergrundes dargestellt. Ausserdem wurden die Spektren hier mit Co^0 - und Co^{2+} -Spektren rekonstruiert, s. Abs. 6.1. 58
- 7.15 Darstellung des Chrom 2p „Peaks“. Insgesamt werden 2 Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um das Spektrum zu rekonstruieren. Die Bindungsenergien E_B der beiden Funktionen entsprechen jeweils den Bindungsenergien des $2p_{1/2}$ - und dem $2p_{3/2}$ - „Peaks“ des Chroms in der Oxidationsstufe $Z = 0$ 60
- 7.16 Darstellung des Eisen 2p Spektrums in (a). Neben dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak sind noch zwei weitere Peaks zu erkennen. Vorgelagert befindet sich der Chrom 2s-Peak. Der Co-LMM-AUGER-Peak befindet sich zwischen dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Peak und macht eine quantitative Auswertung des Eisen 2p Spektrums unmöglich. Darstellung des Eisen 3p und Cobalt 3p Spektrums in (b). 62
- 7.17 In dieser Abbildung sind die Aluminium 2p Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils 2 Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die „Peaks“ anfitzen zu können. Diese beiden Funktionen entsprechen Aluminium in unterschiedlichen chemischen Umgebungen/Oxidationsstufen, genaueres siehe Text. 64
- 7.18 In dieser Abbildung sind die Kohlenstoff 1s Spektren dargestellt. Insgesamt werden jeweils zwei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt um die „Peaks“ anfitzen zu können. Diese beiden Funktionen entsprechen Kohlenstoffatomen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Ergebnisse siehe Tab. 7.14. 66
- 7.19 Darstellung des Sauerstoff 1s Peaks. Insgesamt werden zwei bzw drei Pseudo-VOIGT-Funktionen benötigt, um das Spektrum zu rekonstruieren. Der Peak bei der geringsten Bindungsenergie kann metallisch gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die beiden anderen Peaks können organischen Sauerstoffverbindungen (Carbonate, Alkohole, usw.) bzw. Kohlenstoffdioxid zugeordnet werden. 68
- 7.20 Darstellung des Valenzbandes und der kernnahen Niveaus bei niedrigen Bindungsenergien. Die jeweiligen Peaks sind ihren jeweiligen Elementen zugeordnet. Das Valenzband erstreckt sich von $E_B \approx -2$ eV bis 10 eV. Es ist ein Satellit-Peak zu erkennen (schwarzer Pfeil) der seinen Ursprung wahrscheinlich in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen des Sauerstoff in beiden Proben hat. 70

- 7.21 (a) Darstellung des Valenzbandes der beiden untersuchten Proben in dem Energiebereich von -2 eV bis 10 eV. Der augenfälligste Unterschied zwischen den beiden Proben befindet sich zwischen 4 und 8 eV (schwarzer Pfeil). (b) Vergleich des Valenzbandes der Probe $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ und einer Referenzprobe der selben chemischen Zusammensetzung. Die Referenzprobe wurde allerdings nicht mit Al k_α -, sondern mit Mg k_α -Strahlung gemessen. Die Referenzprobe wurde aus [9] übernommen. 71

Tabellenverzeichnis

6.1	In dieser Tabelle ist dargestellt welche Verbindungen den jeweiligen Referenzspektren zu Grunde liegen. Alle Referenzproben wurden mit dem Messaufbau untersucht, mit dem auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben vermessen wurden. Da keine Verbindung vorlag in der das Cobalt nur als vierwertiges Ion $[\text{Co}^{4+}]$ auftritt, wurde dieses Spektrum durch die Subtraktion zweier Spektren hergestellt. Hierzu wurde vom Referenzspektrum des $\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$ in dem Cobalt als dreiwertiges $[\text{Co}^{3+}]$ und als vierwertiges Ion $[\text{Co}^{4+}]$ vorkommt faktoriell das Referenzspektrum vom LiCoO_2 abgezogen in dem das Cobalt nur als dreiwertiges Ion vorkommt.	21
7.1	Chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Proben. . . .	30
7.2	Chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Proben ohne Betrachtung des adsorbierten Kohlenstoffs.	30
7.3	Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SB} und Aufspaltung zwischen CT- und reg-Peak ΔE_{CT} für die Lanthan 3d Spektren der drei Proben, s. Abb. 7.2.	32
7.4	In dieser Tabelle sind die Ergebnisse der Auswertung der Co 2p-Spektren, s. Abb. 7.6, dargestellt. Es sind sowohl die prozentualen Anteile der einzelnen Oxidationsstufen, als auch die mittlere Oxidationsstufe \bar{Z} angegeben.	38
7.5	In dieser Tabelle ist die Aufspaltung des Mangan 3s-Peaks $\Delta E_{\text{Aufsp.}}$, s. Abb. 7.7 und die sich daraus ergebenden Oxidationsstufen Z dargestellt.	41
7.6	Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden, um das Kohlenstoff 1s-Spektrum, s. Abb. 7.9, anfitzen zu können.	43
7.7	Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden um das Sauerstoff 1s Spektrum, s. Abb. 7.9, anfitzen zu können. Ausserdem ist ebenfalls der prozentuale Anteil der Flächen der einzelnen Funktionen $A(F_i)$ in Bezug auf die Gesamtfläche des Sauerstoff 1s-Peak angegeben.	45
7.8	Oxidationsstufen der Elemente der drei untersuchten Proben. . . .	52
7.9	Vergleich der Gesamtoxidationsstufe der Metalle Z_{ges} mit der nominellen Gesamtoxidationsstufe der Metalle $Z_{\text{n,ges}}$	53
7.10	Chemische Zusammensetzung der beiden untersuchten Proben . .	54
7.11	Chemische Zusammensetzung der beiden untersuchten Proben ohne Betrachtung der Adsorbate (Kohlenstoff, Sauerstoff)	56

7.12 Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen F_1 und F_2 die benötigt werden um das Chrom 2p Spektrum, s. Abb. 7.19, anfiten zu können.	59
7.13 Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , die benötigt werden, um das Aluminium 2p Spektrum, s. Abb. 7.17, anfiten zu können. Die Verhältnisse der Fläche der beiden Funktionen und die daraus resultierende mittleren Oxidationsstufe des Aluminiums sind ebenfalls dargestellt.	63
7.14 Bindungsenergien E_B der beiden Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1 und F_2 , die benötigt werden um das Kohlenstoff 1s Spektrum, s. Abb. 7.18 anfiten zu können.	65
7.15 Bindungsenergien E_B der drei Pseudo-VOIGT-Funktionen, F_1, F_2 und F_3 , die benötigt werden um das Sauerstoff 1s Spektrum anfiten zu können, s. Abb. 7.19.	67
7.16 Oxidationsstufen der Elemente der beiden untersuchten Proben.	72

Ich versichere, dass ich die eingereichte Master-Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, den 27. Juni 2013

(Frederic Timmer)